LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

DEC 17 1951

北海道大學
水產學部研究彙報

第二卷　第二號

BULLETIN
OF THE
FACULTY OF FISHERIES
HOKKAIDO UNIVERSITY

VoL. 2,　No. 2

北海道大學水產學部（函館）發行

Hakodate, Japan.

September, 1951

目　次

Studies on the Cause of the Springer of Canned Salmon.
・・・・・・・ Eiichi TANIKAWA and Yasunosuke INOUE (118)

Studies on the Amino-acids in the HCl and $Ba(OH)_2$ Hydrolysates of the Acid-fast Bacteria by the Paper Partition Chromatography.
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ Kiyoshi NAGAO (128)

海洋底質の化學的研究
第4報　北海道北西海域における海底土の化學的組成について
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・加　藤　健　司 (134)

塩辛の細菌學的研究
第3報　塩辛熟成中に於ける細菌數の變化に就いて・・・・長　尾　　清 (145)

北寄貝肉の化學的研究
第1報　北寄貝肉の一般成分・・・・・・・・・・・・・・・元　廣　輝　重 (151)

貯藏性水產食品製造に關する研究
第10報　ライファン袋による水產物の貯藏
・・・・・・・・・・・・谷川英一、福田正彦、秋場稔 (156)

第11報　食品表面への塩酸ゴム被膜形成による食品の防腐
・・・・・・・・・・・・谷川英一、福田正彦、秋場稔 (166)

STUDIES ON THE CAUSE OF THE SPRINGER OF CANNED SALMON

Eiichi TANIKAWA and Yasunosuke INOUE.

Faculty of Fisheries (Hakodate), Hokkaido University
(Laboratory of Marine Food Technology)

"Springers" in the canned salmon or the canned mackerel are often found. This springer is recognized as one of the kinds of abnormal cans, and it is of less commercial value just as is the swollen can. The springer is a can with end bulging. Under thumb pressure the bulge flattens with simultaneous bulging of the opposite end. Cans with both ends bulged may also be considered springers, provided one of the ends can be readily flattened. According to BIGELOW[4], the springers are due to the following causes: (1) Pressure from hydrogen generated as a result of chemical action of the acid contents on the metal of the container. (2) Imperfect closing of the can, in which the paper gasket is imprevious to bacteria but admits air. (3) Overfilling of the can, in which products of heavy consistency are especially involved. (4) Sealing at too low a temperature. (5) Dented cans. (6) Incipient spoilage.

From practical experiences in the canneries, the following facts are observed as to the springer of canned salmon. (1) The meat in the springer is as good as in the normal can in respect to taste, color, softness and appearance of the juice. (2) The bulging appearance is observed after and during the cooling of sterilized can. (3) There are a few springers in flat (low) cans, but many in tall cans. (4) Comparatively few springers occur during the filling machine (the filler) is clean, e. g., during 1~2 hours after the beginning of putting the machines in motion in the morning or after the midday meal. (5) There occur few springers when there is little necessity rehandling the meat owing to the normal motion of the filler or employing of normally fresh raw material. (6) In opening the springer of canned salmon, it is supposed that some spaces are usually formed between the meat cuts especially owing to the addition of tail meat. (7) There are few springer when the exhausting is sufficient by means of raising the temperature of the exhaust box, by increasing the exhausting time or by using the exhausting box and vacuum seamer together. (8) There is a difference of occurrence of springers owing to the difference of the weight of the can. The greater the

differences in weight of cans of the same shape, the more often the springers are found.

The senior author, TANIKAWA, has repeatedly tried to detect the cause of the springer of canned salmon by the analysis of gas in the cans, but he has had no favorable result. Now the present authors have proved that one of the causes of springer is unsufficient exhausting owing to the cross packing of the meat in the container.

1. Gas components in the springer of canned salmon.

FUKUOKA[5] has studied the gas components in the swollen can and the springer of various kinds of canned foods : boiled mackerel, tomato sardine, oil-mackerel, boiled clam, and seasoned skipper. He said that these cans always contain CO_2, sometimes with H_2, and the decomposed can which has smell contains N_2 besides CO_2 and H_2.

MATSUIKE and MITSUHASHI[3] have studied the gas components in the springer of canned salmon, one year after the studies of the senior author and MIYAIRI[1] on the same problem.

TANIKAWA and MIYAIRI[1] have obtained the following results on the gas components in the springer of canned sample.

As shown in Tables 1~6, the amount of the gas content in the springer is greater than in the normal cans. This is due to the bulging of the top of the cans. The amounts of the gas of volatile base, CO_2 and N_2 in the springer are greater than in the normal cans, but the amount of O_2 in the former is less than in the latter. H_2 gas could not be found in the normal cans. The amount of gas in the cans which were incubated at 37°C was somewhat greater than the cans which were not incubated. This is probably due to the evaporation of the volatile base dissolved in the meat in the can.

Judging from the gas content in the springer, the authors could not consider the cause of the springer of canned salmon to be the hydrogen-springer resulting from chemical reaction between the material of the containers and the meat.

In respect to sealing of the springer, the authors could not find any imperfect sealing points. The conclusion is that the cause of the springer of canned salmon cannot be the gas components in the can.

Generally speaking, the springer is of lighter weight than the normal cans as shown in Tables 1~6.

2. The weight of the springer compared with the normal can.

The springer is found usually among the light weight (less 562 g.) or normal

Table 1. The amount of gas-content in the springer of the canned salmon collected 5 months after the processing. (Gas estimated at temperature of 7°C)

Sample No.	The weight of the canned food (g)	Atmospheric pressures at estimating time. (mm)	Total-gas contents at estimating temp. (c.c.)	Total amount of gas content at standard state. (c.c.)	The amount of volatile base. (c.c.)	The percentage of volatile base to total gas content. (%)	Gas content of CO_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of Co_2 to total gas content. (%)	Numbers of tail meat. (pieces)	Remarks
1	570	751.0	34.6	33.4	0.58	1.73	2.41	7.22	1	
2	562	748.3	32.0	30.7	0.77	2.50	5.28	17.20		meat crushed
3	555	752.0	45.5	43.9	0	0	2.51	5.71	2	
4	559	752.0	27.4	26.4	0	0	2.46	9.31	1	
5	562	759.5	31.6	30.8	1.95	6.33	2.14	6.96		
6	566	759.5	21.5	20.9	0.97	4.65	1.85	8.84		
7	555	759.5	32.0	31.1	0.58	1.88	3.48	7.19	1	
8	570	760.8	27.3	26.6	0.39	1.47	1.75	6.59		
9	546	760.8	32.9	32.1	0.39	1.22	1.56	4.86		
10	555	760.8	31.7	30.9	0.49	1.58	1.85	5.99		
11	570	760.5	32.9	32.1	1.66	5.17	3.07	9.57		
12	570	760.5	25.9	25.3	0.64	2.51	1.86	7.34		
13	562	758.3	28.3	27.5	0.88	3.19	1.75	6.37	1	
14	570	758.3	34.7	33.8	1.85	5.48	1.85	5.48		
15	566	757.1	36.8	35.7	0	0	2.39	6.70	2	
16	566	750.1	23.9	23.0	1.06	4.60	1.15	5.00		
17	569	750.1	20.7	19.9	1.40	6.80	0.77	3.86		
18	555	749.8	38.5	37.0	0.34	0.92	2.76	7.47		
19	559	749.8	32.6	31.3	0.58	1.84	2.02	6.44		
20	559	757.9	33.9	32.9	0.44	1.33	2.09	6.35	1	
Average	562	—	—	30.2	0.88	3.13	2.25	7.22		

Table 2. Gas-content in normal commercial canned salmon which was processed at the same time as the springer described in Table 1. (Gas estimated at temp. of 7°C)

Sample No.	The weight of the canned food. (g)	Atmospheric pressures at estimating time. (mm)	Total-gas contents at estimating temp. (c.c.)	Total amount of gas content at standard state. (c.c.)	The amount of volatile base. (c.c.)	The percentage of volatile base to total gas content. (%)	Gas content of CO_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of CO_2 to total gas content. (%)	Numbers of tail meat. (pieces)	Remarks
1	574	747.6	8.4	8.1	0.39	4.76	0.53	6.55	1	
2	566	747.6	21.5	20.6	0.38	1.86	0.77	3.72		
3	570	747.6	10.3	9.9	0.53	5.34	0.72	7.28		
4	574	747.6	10.0	9.6	0.43	4.50	1.00	10.00		
5	574	735.6	21.3	20.1	0.42	2.11	0.99	4.93	1	
6	574	735.6	11.0	10.4	0.66	6.36	0.99	9.54	1	
7	570	733.0	19.1	18.0	0.44	2.44	1.27	7.07		
8	570	733.0	9.2	8.7	0.47	5.46	0.61	7.10	2	
9	560	733.0	10.35	9.7	0.47	4.81	0.71	7.25		
Average	570.9	—	—	12.8	0.47	4.18	0.84	7.05	—	

Table 3. Gas-content in the springer which was processed at the same time as the springer described in Table 1 and placed in the thermostat (37°C) for 7 days. (Gas estimated at temperature of 7°C)

Sample No.	The weight of the canned food. (g)	Atmospheric pressures at estimating time. (mm)	Total-gas contents at estimating temp. (c.c.)	Total amount of gas content at standard state. (c.c.)	The amount of volatile base. (c.c.)	The percentage of volatile base to total gas content. (%)	Gas content of CO_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of CO_2 to total gas content. (%)	Numbers of tail meat. (pieces)	Remarks
1	559	740.4	27.8	26.4	1.52	5.76	0.86	3.24		
2	578	740.4	17.8	16.9	1.04	6.18	0.81	4.79		
3	589	745.8	7.0	6.7	0.29	4.29	0.29	4.29	1	
4	570	754.2	24.3	23.5	1.17	4.96	0.87	3.70	1	
5	562	754.2	27.8	26.9	1.26	4.68	0.87	3.24		
6	566	758.4	34.5	33.6	1.46	4.35	1.17	3.48		
7	574	758.4	22.8	22.1	0.87	3.95	1.02	4.61	1	
Average	571.1	—	—	22.3	1.09	4.88	0.84	3.91	—	

Table 4. The amount of gas-content in the normal commercial canned salmon which was processed at the same time as cans described in Table 2 and was kept in the thermostat (37°C) for 7 days. (Gas estimated at temperature of 7°C)

Sample No.	The weight of the canned food. (g)	Atmospheric pressures at estimating time. (mm)	Total-gas contents at estimating temp. (c.c.)	Total amount of gas content at standard state. (c.c.)	The amount of volatile base. (c.c.)	The percentage of volatile base to total gas content. (%)	Gas content of CO_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of CO_2 to total gas content. (%)	Numbers of tail meat. (pieces)	Remarks.
1	566	745.8	24.8	23.7	1.34	5.65	0.95	4.02	1	
2	570	745.8	23.1	22.1	0.96	4.33	0.86	3.90		
3	562	744.5	31.9	30.5	1.15	3.76	0.38	1.25		
4	574	744.2	27.4	26.2	1.34	5.11	0.57	2.19		
5	581	744.2	9.0	8.5	1.00	11.73	0.38	4.47	1	
6	574	761.2	32.3	31.5	0.73	2.33	1.19	3.78	2	
7	570	761.2	23.5	22.9	1.66	7.23	0.78	3.40		
8	570	761.2	8.8	8.6	0.88	10.23	0.57	6.82		
Average	570.9	—	—	21.75	1.13	6.30	0.73	3.73		

weight cans (526—578 g) as shown in Table 7.

The average weight of the springer collected in 5 months after the processing in the factory was 556 g, and the average weight of the normal canned salmon was 559 g. Regarding the difference of the weight of can between the springer and the normal can, MATSUIKE and MITSUHASHI[2] said that the average weight of the springer was 563 g, while that of the normal can was 574 g, the difference of their weight being about 11 g. These results agree with the observations of the present authors.

It is a fact that the springer is rarely caused by the overfilling despite the results offered by BIGELOW[4], but in the light weight can or normal weight there is a probability occurrence of the springer. In the light weight can, it is supposed that there are surely clearances in the meat in the container.

The authors have proceeded with these studies, basing their work on the fact above mentioned.

3. The observation of the contents in the springer.

In a modern cannery preparing canned salmon the meat is filled by Machine Filler. Sometimes the meat is filled in a state of crossed packing. The packed can is rehandled in order to clear the surface of the meat in the can. That is to say, gaps between

Table 5. Gas-content in the springer of canned salmon collected in the factory.

Sample No.	The weight of the canned food. (g)	Atmospheric pressures at estimating time. (mm)	Total-gas contents at estimating temp. of 7°C (c.c.)	Total amount of gas content at standard state. (c.c.)	The amount of volatile base. (c.c.)	The percentage of volatile base to total gas content. (%)	Gas content of CO_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of CO_2 to total gas content. (%)
1	570	764.4	38.2	37.5	0.19	0.52	2.25	6.02
2	562	764.4	17.0	16.7	0.69	4.12	0.88	5.29
3	562	764.4	23.8	23.3	1.08	4.62	0.98	4.20
4	555	748.7	33.2	31.9	1.00	3.01	1.30	3.91
5	574	761.4	24.2	23.4	1.84	7.83	0.48	2.07
6	570	769.0	26.7	26.3	1.08	4.12	0.59	2.25
7	562	759.1	27.4	26.7	0 97	3.62	1.07	4.01
8	570	759.1	23.1	22.5	0.39	1.73	1.66	7.36
9	570	761.9	26.0	25.4	1.17	4.60	1.79	7.0
10	574	762.6	46 1	45.1	1.17	2.60	1.85	4.1
Average	556.9	—	—	27.9	0.96	3.68	1.29	4.62

(Table 5. Continued)

Sample No.	Gas content of O_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of O_2 to total gas content. (%)	Gas content of H_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of H_2 to total gas content. (%)	Gas content of N_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of N_2 to total gas content. (%)	pH	Vacuum inches
1	0.19	0.52	0	0	34.81	92.94	6.4	0″
2	0.39	2.32	0	0	14.71	88.24	6.6	0
3	0.49	2.10	0	0	20.78	89.08	6.4	0
4	0.70	2.11	0.19	0.6	30.00	90.36	6.8	0
5	0.30	1.65	0.19	0.83	20.52	87.61	6.4	0
6	0	0	0	0	24.65	93.63	6.8	0
7	0	0	0	0	24.64	92.34	6.4	0
8	0.49	2.16	0.49	2.16	19.47	86.59	6.2	0
9	0.38	1.50	0	0	22.09	86.92	6.4	0
10	1.26	2.80	0	0	40.81	90.50	6.2	0
Average	0.53	1.90	0.29	1.19	25.25	89.82	6.5	—

Table 6. Gas-content in the normal canned salmon collected at the same time as the springer.

Sample No.	The weight of the canned food. (g)	Atmospheric pressures at estimating time. (mm)	Total-gas contents at estimating temp. of 7°C (c.c.)	Total amount of gas content at standard state. (c.c.)	The amount of volatile base. (c.c.)	The percentage of volatile base to total gas content. (%)	Gas content of CO_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of CO_2 to total gas content. (%)
1	578	760.5	11.8	11.5	0.49	4.24	0.49	4.24
2	570	760.9	19.7	19.2	1.17	6.09	0.88	4.57
3	559	766.7	14.6	14.4	1.18	8.22	0.79	5.48
4	578	766.7	14.6	14.4	0.20	1.38	0.49	3.44
5	581	762.4	18.7	18.3	0.29	1.60	0.59	3.20
6	562	761.0	23.7	23.1	0.69	3.00	0.49	2.10
7	592	765.0	10.2	10.0	0.10	1.00	0.39	3.90
8	566	759.5	26.2	25.5	0.10	0.40	0.15	5.70
9	559	761.8	30.6	29.9	0.87	2.90	1.76	5.90
Average	571.7	—	—	17.4	0.57	3.20	0.67	4.27

(Table 6. Continued)

Sample No.	Gas content of O_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of O_2 to total gas content. (%)	Gas content of H_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of H_2 to total gas content. (%)	Gas content of N_2 at standard state. (c.c.)	The percentage of N_2 to total gas content. (%)	pH	Vacuum inches
1	0.29	2.54	0	0	10.24	88.98	6.2	6″
2	0.98	5.08	0	0	16.20	84.26	6.2	3
3	0.20	1.37	0	0	12.20	84.93	6.6	3
4	1.09	7.59	0.20	1.38	12.38	86.21	6.4	4
5	1.17	6.40	0	0	16.24	88.80	6.3	
6	1.27	5.50	0	0	20.68	89.4	6.2	
7	0.49	4.90	0	0	9.02	90.2	6.3	
8	0.48	1.90	0	0	23.48	92.0	6.2	
9	0.48	1.60	0	0	26.80	89.6	6.3	
Average	0.72	4.10	—	—	16.36	88.26	6.3	—

Table 7. The percentage of weights of can.

Classification by weights	%
Light weight can (less than 562 g.)	37
Normal weight can (562 – 578 g.)	56
Heavy weight can (more than 578 g.)	4

Fig. 1. The condition of meat packing in the springer.

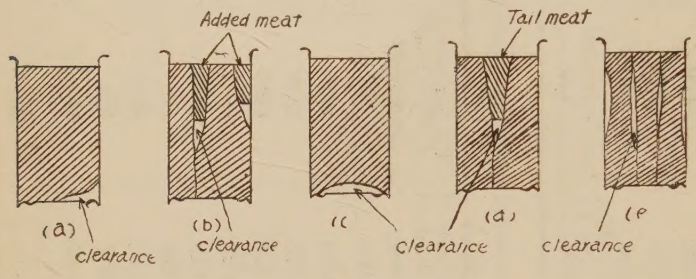
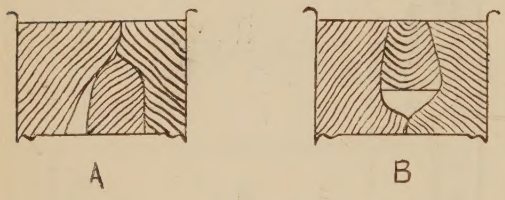


Fig. 2. The condition of meat packing in the springer of canned salmon.



the meat are filled with pieces of meat and crushed by the flat in appearance.

However, if there are vacant spots (clearances) deep in the meat, those vacant parts contain air.

MATSUIKE and MITSUHASHI[3] explained the matter, supposing the forms of vacant parts in the meat of the crossly packed salmon as in Fig. 1. The authors have also believed that there will be vacant parts in the springer of canned salmon.

The authors have opened 2 cans of the springer of canned salmon, Flat 1 Pound type. It was not possible to obtain the springer in Tall 1 Pound. The meat in these samples was gently taken off on dishes and the form of vacant parts in the meat was observed.

By these experiments, the authors have found that there are vacant parts in the meat of the springer as shown in Fig. 2.

At the same time normal cans were opened and the state of packing observed, but no vacant part in the meat were seen.

Generally speaking the springer has been said to occur more often in Tall 1 Pound can than Flat 1 Pound can. This is owing to the fact that the flat can is less likely to be cross packed than the tall can; then the former has less chance to have vacant parts in the meat.

But the flat can also rarely presents the springer as the experiment by the authors.

The can which has vacant parts in the meat almost always becomes a springer.

4. Experiment on the artificial making of the springer.

The authors have supposed that the springer may be caused by expansion of

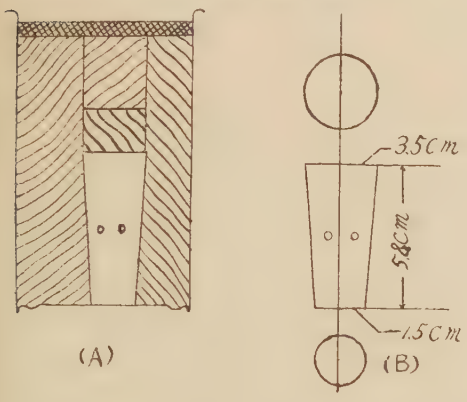
the entertained air in the vacant parts in the meat of the can according to the change of room temperature.

Here, the authors have tried to make the springer artificially by intentionally cross-packing the meat in the can in a way to leave vacant spaces.

The authors have packed mackerel meat in stead of salmon meat, because they were unable at the moment to obtain salmon.

The authors packed 510 g of mackerel meat in Tall 1 Pound can as shown in Fig. 3 (A). In this case they have placed a conical hollow tin made in imitation of fish tail meat as shown in Fig. 3 (B) deep in the meat.

Fig. 3. Meat packing in order artificially to make the springer.



The authors have packed also 510 g of mackerel meat in other Tall 1 Pound can, in which the trace of the conical tin was left by removing it.

To these cans was added crushed meat on the surface of the meat and made to have clean top by pressing. Then exhausting and sterilization were carried out as usual.

As control the authors packed the same content of the mackerel meat in Tall 1 Pound can which was processed as usual.

Those cans were placed in the thermostat of 37°C during 3 days, two of them became springers, the two in which clearances were left, but not the control can. By experimental result, the presumption of the authors was proven to be correct.

From these results it is judged that the springer may be caused by the same mechanism irrespective of the kind of fish.

5. The prevention of the springer.

As the mechanism of the occurrence of the springer has been cleared up, if the cause is removed, it follows that the springer will not occur. This fact became clear from the following experiment. The authors packed mackerel meat in a Tall 1 Pound can without making clean top by the flat of the hand. That is to say the clearance was left between the can wall and the meat. The processing thereafter was as usual. They also packed another can which was exhausted 30 minutes longer than the usual heat exhausting in order completely to remove the air in the meat. Those cans were incubated in the thermostat of 37°C, but they have not become springers. In the latter can, the vacuum inches was

rather 11 inches.

To prevent the occurrence of the springer the clearance must be left between the can wall and the meat, or there must be longer exhausting. Parhaps the extention of exhausting time will be discussed in another place from the chemical or commercial points of view.

6. On the springer of the dented can.

A can sometimes becomes a springer by inner pressure from the denting of the container.

The authors obtained two dented cans which indicated the state of the springer. These dented cans were normal in weight; 563 g and 564 g. They were clearly bulged by the inner pressure.

Conclusion.

The authors have clarified the mechanism of the happening of the springer of canned salmon as follows:

In the machine packing, tail meats or other meat blocks are cross-packed leaving the clearance in meat. To the surface of the meat is added crushed meat then pressed by the flat of the hand in order to make a clean appearing top. The gas in the clearance in the meat is expanded by the change fothe atmospheric temperature, with the result that the end of the can is bulged. This is the springer.

The springer is caused irrespective of the kinds of fish packed, by the same conditions.

As the causes of the happening of the springer, one cause which was demonstrated by the authors should be added to the 6 causes offered by BIGELOW over 25 years ago.

Literature cited.

(1) TANIKAWA, E. and MIYAIRI, I. (1939): J. of Fisheries (in Japanese), (Suisangaku-Zasshi) No. 45, pp. 79~86.

(2) MATSUIKE, Y. and MITSUHASHI, K. (1940): Suisan Kenkyushi (in Japanese), Vol. 35, No. 2, pp.30~35.

(3) MATSUIKE, Y. and MITUHASHI, K. (1940): Suisan Kenkyushi (in Japanese), Vol. 35, No. 3, pp. 59~63.

(4) BIGELOW (1923): National Canners Association, Circular 6-L.

(5) FUKUOKA, K. (1937): Suisan Kenkyushi (in Japanese), Vol. 32, (7), 394.

STUDIES ON THE AMINO-ACIDS IN THE HCl AND $Ba(OH)_2$ HYDROLYSATES OF THE ACID-FAST BACTERIA BY THE PAPER PARTITION CHROMATOGRAPHY

Kiyoshi NAGAO (Laboratory of Bacteriology)

Faculty of Fisheries (Hakodate), Hokkaido University

With regard to amino acids of bacterial hydrolysates, using the paper partition chromatography, Polson [1], and Polson, Ralpha and Wyckoff[2] reported three kinds of unknown amino acids which they had found in bacterial hydrolysates of *E. Coli.*

Johnson and Brown[3], and Johnson and Coghill[4] studied the distribution of nitrogen in tubercle bacilli after removal of both lipins and tuberclinic acid. This fractionw as analysed by the method of Van Slyke. The finding of chief interest was a high content of hexone bases, comparable to that found by other observers in certain plant proteins; cystine was present but only in traces.

At about the same time Campbell[5] published amino acid analyses of bovine type tubercle bacilli; the Van Slyke method was used here also, except for the determination of histidine and tyrosine. The only previous extended study of amino acids of *Mycobacterium tuberculosis* was made by Tamura[6], who used the method of Kossel and Kutscher.

Acid-fast bacteria have many different aspects from other bacilli: having a good amount of lipins for their bacterial composition, they also resist acid, alcohol, disinfectant and various kinds of chemicals. It is known that the developing speed of pathogenic acid-fast bacteria and of non-pathogenic acid-fast bacteria differs greatly in the two types. Since the difference is supposed to be caused by a peculiar kind of component in bacterial protein, the writer made studies on amino acids of *M. tuberculosis var. hominis* (common name: Tubercle bacillus, human type), *M. tuberculosis var. avium* (common name: Tubercle bacillus, avian type), *M. ranae*, *M. smegmatis* (common name: Smegma bacillus), by means of paper partition chromatography.

The experimental results obtained by the writer are to be described as follows:

Methods

1. Preparation for getting Bacterial hydrolysate[7]

The acid-fast bacteria cultivated in the Oka-Katakura medium, were removed carefully by platinium loop so as not to touch the medium, and suspended on distilled water which was centrifuged for 15 minutes at 4,000 rev. per minute to get its deposit in the bottom of the vessel; this deposit was again centrifuged to get newer one, and this treatment was further repeated.

About 0.5 gr. of the newest deposit (bacteria) closed in a test-tube together with 5 c.c. of 8N-HCl was hydrolyzed by subjection to heat of 105°~110°C for the period of 15~20 hours. Then it was condensed on water bath in a watch glass to get hydrochloric acid hydrolysate.

About 0.5 gr. of another bacilli also closed in test-tube together with 5 c.c. of 10% $Ba(OH)_2$ was subjected to a 110°C heat for 24 hours: after this, the hydrolysate neutralized by acetic acid on a watch glass was condensed on the water bath and Barium salts resolved by acidifying with hydrochloric acid. This was barium hydroxide hydrolysate.

2. Method for chromatography.

On the corner "D" of a 40 cm square Toyo filter paper No. 2 (see Fig. 1), put the sample (0.5 mg for amino acid) soaking in a circle whose diameter is about 5~7 mm (+ in the figure). When the spot has dried, made a cylinder of the paper by clipping the A and B corners together, and held this cylindrical paper upright in a Petri dish containing phenol (with 10% water) until the liquid went up to the height of 35 cm by capillary motion in an airtight vessel. About 24 hours was needed to reach that height in the airtight vessel with a temperature of about 20°C.

When the phenol in the paper tissue completely dried up by being given heat, another cylindrical form was made by clipping the B and C corners of the square paper, and it was held in lutidine + aniline (9 : 1) solution (saturated with water up to 95%).

Through these two experiments, the amino acids were separated into two dimensions. When completely dried by subjection to heat, a 0.25% ninhydrin-butanol solution was lightly sprayed on the paper, and then by application of heat at 95°C, the amino acids on the paper showed various colors.

Consden, Gordon and Martin[8], and Polson[9] have shown that the chemically

related amino acids occupy certain definite regions on two dimensional paper chromatogram. Conclusions can be drawn regarding their probable identity. The acidic, glutamic and aspartic acids occupy a region close to the origin. The basic, histidine, lysine and arginine are the top middle, while the neutral aromatic amino acids, tyrosine and phenylalanine are along the bottom of the chromatogram. The neutral aliphatic amino acids are regularly distributed, whatever the pair of solvents employed, the straight-chain homologous of glycine, alanine, valine, and leucine always fall on a smooth curve. This is illustrated by Fig. 1, which is a tracing from a two-dimensional chromatogram of an artifical mixture. The writer has identified the kind of amino acids by the Rf value, the change of the color by applying ninhydrin, with reference to Fig. 1.

Results

The writer is also pleased to advise of the following results as to the hydrolysate of four other kinds of acid-fast bacteria which were hydrolyzed with hydrochloric acid and barium hydroxide.

(1) In the hydrochloric acid hydrolysate of *Mycobacterium tuberculosis var. hominis*, aspartic acid, glutamic acid, cystine, glycine, alanine, histidine, valine, leucine (+isoleucine ?), serine, probably β-hydroxy-glutamic acid (spot No. 13), and an unknown spot (No. 14) were found. This is illustrated by Fig. 2.

Amino acids which were similar to those in the hydrochloric acid hydrolysate were also found in the barium hydroxide hydrolysate, however, the spot (No. 14) was not observed.

This is illustrated by Fig. 3.

(2) In the hydrochloric acid hydrolysate of *Mycobacterium var. avium*, aspartic acid, glutamic acid, cystine, glycine, alanine, histidine, valine, leucine (+ isoleucine ?), serine, β-hydroxy-glutamic acid probably (spot No. 13) and an unknown spot (No. 14) were detected. This is illustrated by Fig. 4.

In the barium hydroxide hydrolysate, the amino acids which were similar to those in the hydrochloric acid hydrolysate were observed, but the spot (No. 14) was not observed. This is illustrated by Fig. 5.

(3) In the hydrochloric acid hydrolysate of *Mycobacterium ranae*, aspartic acid, glutamic acid, cystine, glycine, alanine, histidine, valine, leucine (+ isoleucine ?), serine, tyrosine, phenylalanine, threonine probably, β-hydroxy-glutamic acid presumably and an unknown spot (No. 14) were detected. This is illustrated by Fig. 6.

Fig. 1. Two-dimensional chromatogram of a mixture of artifical amino acids.

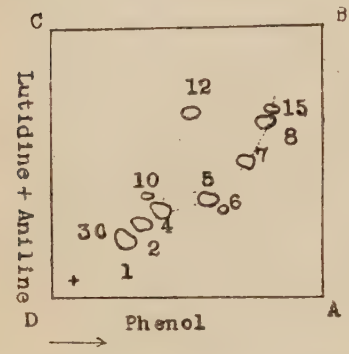


Fig. 2. Two-dimensional chromatogram of HCl hydrolysate of *M. tuberculosis var. hominis.*

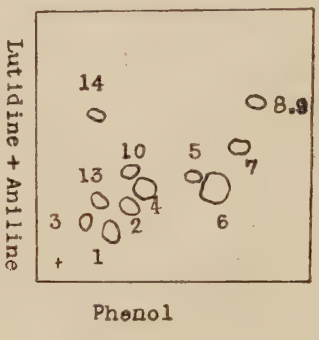


Fig. 3. Two-dimensional chromatogram of $Ba(OH)_2$ hydrolysate of *M. tuberculosis var. hominis.*

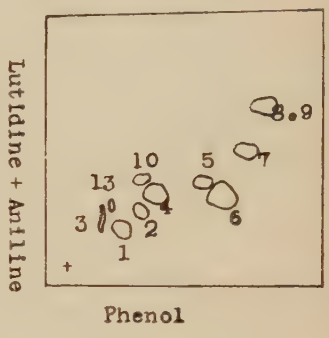


Fig. 4. Two-dimensional chromatogram of HCl hydrolysate of *M. tuberculosis var. avium.*

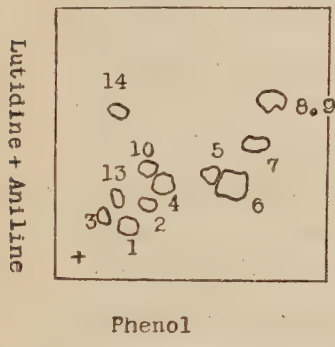


Fig 5. Two-dimensional chromatogram of $Ba(OH)_2$ hydrolysate of *M. tuberculosis var. avium.*

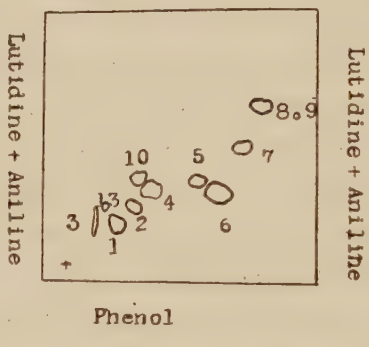


Fig. 6. Two-dimensional chromatogram of HCl hydrolysate of *M. ranae.*

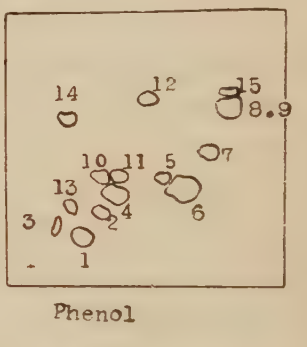


Fig. 7. Two-dimensional chromatogram of $Ba(OH)_2$ hydrolysate of *M. ranae.*

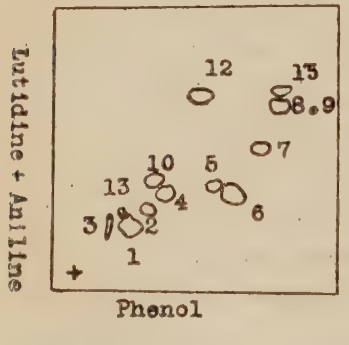


Fig. 8. Two-dimensional chromatogram of HCl hydrolysate of *M. smegmatis.*

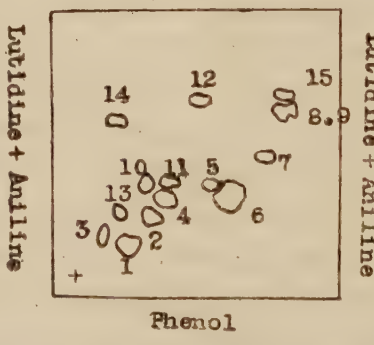
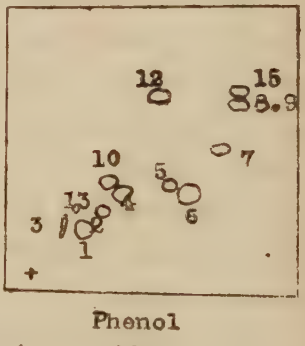


Fig. 9. Two-dimensional chromatogram of $Ba(CH)_2$ hydrolysate of *M. smegmatis.*



1. aspartic acid
2. glutamic acid
3. cystine
4. glycine
5. alanine
6. histidine
7. valine
8. leucine
9. isoleucine
10. serine
11. methionine (presumably)
12. tyrosine
13. β-hydroxy-glutamic acid (presumably)
14. unknown spot
15. phenylalanine

In the barium hydroxide hydrolysate, the amino acids which were similar to those in the hydrochloric acid hydrolysate were detected, however, a spot (No. 14) and another one seeming to be threonine were not observed. This is illustrated by Fig. 7.

(4) In the hydrochloric acid hydrolysate of *Mycobacterium smegmatis*, aspartic acid, glutamic acid, cystine, glycine, alanine, histidine, valine, leucine (+isoleucine ?) serine, a threonine probably, tyrosine, pheylalanine, a spot presumably β-hydroxyglutamic acid and a spot (No. 14) were detected. This is illustrated by Fig. 8.

In the barium hydroxide hydrolysate, the amino acids similar to those in the hydrochloric acid hydrolysate were found, but nothing as to No. 14 spot and another one (to be supposed as threonine) was detected. This is illustrated by Fig. 9.

Discussion.

Many a chemist has reported that a large quantity of hexone bases is contained among acid-fast bacteria. But in the present author's paper partition chromatography experiments, lysine and arginine that are counted as hexone bases were not detected, although a large quantity of histidine was seen.

Recently A. Pereira and J. A. Serra [10] have reported the method of quantitative microdetermination of amino acid after paper chromatography using a Lumetron colorimeter with a 550-mμ filter and a microcell 2 cm thick. They obtained the following results. The sensitivity of the ninhydrin reaction is different on the amino acids, histidine being the least sensitive.

In the present writer's experiments, histidine which had been derived from four kinds of bacteria was plentifully detected in its spots rather than the other. But since no trace of lysine and arginine was observed, writer proposes to make further study of the material, using different kinds of solvents.

Concluding this report, the writer wishes to express his heartfelt thanks to Prof. Tetsuo TOMIYAMA, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Prof. Tsuneyuki SAITO, Hokkaido Gakugei University, (i. e. Univ. of Liberal Arts), and Dr. Yoshio UTIYAMA, Hakodate Quarantine Office who gave all possible assistance to promote the research, supplying valuable amino acids and the strains of acid-fast bacteria which were indispensable to the course of the study.

Summary

The writer studied amino acid of acid-fast bacteria by means of paper partition

chromatography with the two solvents 90% phenol and lutidine + Aniline (9 : 1) mixture (saturated with water up to 95%). The following are the results of the experiments.

In the hydrochloric acid hydrolysate of *M. tuberculosis var. hominis* and *M. tuberculosis var. avium*, aspartic acid, glutamic acid, cystine, glycine, alanine, histidine, valine, leucine (+isoleucine ?), serine, probably it may be β-hydroxy-glutamic acid and an unknown spot (No. 14) were found. Amino acids which were similar to those in the hydrochloric acid hydrolysate were also found in barium hydroxide hydrolysate; however, the unknown spot (No. 14) was not observed.

(2) In the hydrochloric acid hydrolysate of *M. ranae* and *M. smegmatis*, aspartic acid, glutamic acid, cystine, glycine, alanine, histidine, valine, leucine (+isoleucine ?), serine, tyrosine, phenylalanine, a threonine presumably, a β-hydroxy-glutamic acid presumably, and an unknown spot (No. 14) were detected. The amino acids which were similar to those in the hydrochloric acid hydrolysate were also found in barium hydroxide hydrolysate, but nothing as to a spot (No. 14) and another one (possibly threonine) were detected.

(3) Other chemists have reported that a large quantity of hexone bases is contained among acid-fast bacteria, but in the present paper partition chromatography experiments, lysine and arginine that are counted as hexone bases were not detected, although a large quantity of histidine was seen.

References.

(1) A. Polson (1948): Nature, 161, 351.

(2) A. Polson, Ralpha, W. G., and Wyckoff (1948): Science, 108, 501.

(3) Johnson and Brown (1922): J. Biol. Chem., 54, 721, 731.

(4) Johnson and Coghill (1925): J. Biol. Chem., 63, 225.

(5) Campbell (1925): Amer. Review Tuberc., 11, 452.

(6) Tamura (1913): Zeit. Physiol. Chem., 87, 85.

(7) Akabori, Satake and Oho (1950): Kagaku (Japanese) 20, 132.

(8) Consden, R., Gordon, A. H. and Martin, A. J. P (1946, 1948): Biochem. J., 40, 580: Biochem. J., 42, 443.

(9) A. Polson (1948): Nature, 161, 351.

(10) A. Pereira and J. A. Serra (1951): Science, 113. 387.

(水產科學研究所業績 第80號)

海洋底質の化學的研究

第4報　北海道北西海域における海底土の化學的組成について

加　藤　健　司　(無機化學海藻化學教室)

CHEMICAL STUDIES ON MARINE DEPOSITS.

IV. ON CHEMICAL COMPOSITION OF BOTTOM SAMPLES OF SEA TO THE NORTHWEST OF HOKKAIDO ISLAND.

Kenji KATO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

Bottom materials of sea to the northwest of Hokkaido Island, were analysed systematically. The following results were obtained:

1) Mean values analysed with chemical components in bottom samples were obtained as follows: SiO_2 59.86%, Al_2O_3 12.99%, CaO 2.14%, MgO 2.98%, Fe_2O_3 4.42%, MnO 1.03%, P_2O_5 0.13%, Ignition loss 9.42%. These values might indicate the best features of hemipelagic deposits.

2) In this area, abundant contents of MnO in deposits were especially remarkable.

3) Of each chemical component, the relation between the content and the depth of water of the sediment was discussed. As to SiO_2 and CaO, the contents may decrease with the depths, while, of Al_2O_3, MnO and P_2O_5, increase. And it seemed the content of Fe_2O_3, may give minimum value in the area of about 700 m depth.

4) In general, the mineralogical compositions of these bottom samples seem similar to each other.

1　緒　　論

現在までの研究によれば、海底を構成する底質の種類は比較的少く、10種内外であるが、この海底堆積物は通常次の3種に大別することが出來る。

1. 浅海堆積物 (Shallow-water Deposits)
2. 亞洋性堆積物 (Hemipelagic Deposits)
3. 遠洋性堆積物 (Pelagic Deposits)

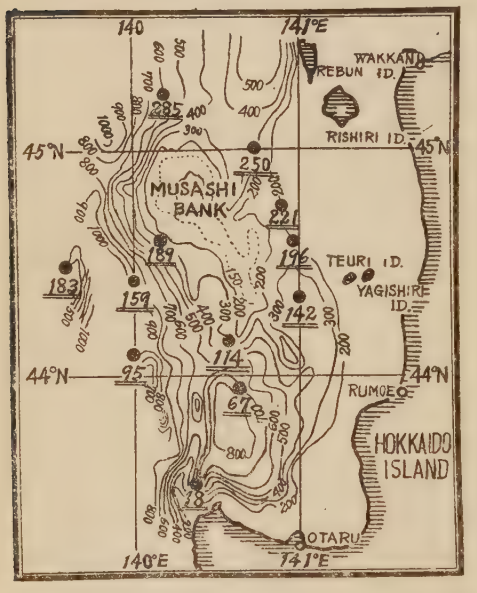
浅海堆積物は汀線より陸棚 (Continental Shelf) 外緣の沈澱物で、主に陸性 (Terrigenous)、即ち河川の沖積物や海洋からの波浪、沿岸流により運ばれたものが、その主要部分をなしている。亞洋性堆積物は主に陸斜 (Continental Talus) の沈澱物で、陸地より搬入せられたものゝ大部分は既に沈積し

去り、そのうち特に微粒な泥土がこゝに於て沈降し、海水中で生じた生物の遺骸と相混じて緻密な泥質をなしている。遠洋性堆積物は大洋の大部分の深海底を蔽う軟泥で、陸地には無關係な眞洋性 (Eupelagic) である。

本研究の對象とした北海道北西海域とは、所謂「北部日本海深海魚田」と稱せられる南北 43°19′N ～45°24′N, 東西 141°17′30″E～139°24′E に及ぶ武藏堆を中心とした水深約 150～1,200 米の海域を指す。底質は泥質及び砂泥質の陸性堆積物 (Terrigenous Deposits) で、淺海性と亞洋性の兩者の特色を示している。また變化に富む海底形態と海潮流などが底質の性狀にも大きく影響している。而して本海域の海底形態及び底質の性狀の概要については既に著者等[1]によつて報告され、その漁場の環境要因としての意義について檢討された。また本海域の海底地形や、海潮流の如き海洋學的環境が海底土に含まれる有機質の分布狀態に如何に反映するかについても研究し、その結果については前報[2]に於て發表しておいた。

日本海の底質の化學的組成に關する研究は極めて少く、最近濱口博士[3]によつて發表された研究を除いては殆どその例が稀である。殊に北部日本海の海底土に關しては殆ど報告がないので、玆に昭和24年夏季の深海魚田調査に際して採取した底質試料について化學分析を行つた結果を報告し、大方の參考に供したい考えである。

Fig. 1. Chart of stations.



2 分析試料

前報と同じ試料で、昭和24年夏季北部日本海深海魚田調査に際し、本學部練習船「おしよろ」丸 (506屯) で採取したものである。本研究に於ては、前の有機質分析に供した底質試料96個中より8個に1個の割合で無作爲抽出した12個の試料について主なる無機成分の系統分析を試みた。これら12個の底質試料の性狀の概要と、その採泥地點をそれぞれ第1表及び第1圖に掲げた。

Table 1. Bottom samples of sea to the north-west of Hokkaido Island (July～Aug. 1949)

Number	Latitude	Longitude	Depth of water (m)	Character of Bottom Sample	
				Color	Structure
18	43°30′24″	140°22′ 0″	648	dark green	mud
67	43°55′48″	140°34′54″	710	green	〃
95	44° 3′30″	139°59′24″	950	greyish green	〃
114	44° 8′18″	140°25′18″	430	green	〃
142	44°20′ 0″	140°50′54″	320	〃	〃
159	44°23′12″	139°57′ 0″	920	〃	〃
183	44°24′12″	139°28′18″	746	greyish green	muddy sand
189	44°34′12″	140° 6′ 6″	320	dark green	〃
196	44°34′ 6″	140°55′36″	200	〃	sandy mud
221	44°43′54″	140°49′24″	220	〃	〃
250	45° 0′ 0″	140°44′18″	340	green	mud
285	43°13′12″	140° 9′18″	600	〃	〃

3　分　析　方　法

海底土の無機成分の系統的分析を行うにあたつては、京大石橋教授が西南太平洋の深海底土[4]及び朝鮮西海岸の浅海底土[5]に對して實施した分析法と、東大塩入教授による土壌の系統的微量分析法[6]とを折衷した方法を用いた。即ち多量成分については前者に準じた重量法を、少量成分については後者に準じて有機試藥其他を利用した容量法を採用して分析したが、その概要は第2表に掲げた通りである。

先ず、風乾試料を瑪瑙乳鉢でよく粉碎し、105±5°C の電氣乾燥器中で約2時間乾燥した後、塩化カルシウム乾燥器中で放冷したものを分析に供した。かゝる粉末乾燥試料 0.3～1.0g を精確に秤量し、熔融合劑 ($Na_2CO_3+K_2CO_3$) とよく混合して白金坩堝で熔融を行つて各成分を可溶化した後、塩酸 (1:1) を加えて溶解する。この際マンガンの存在により白金坩堝が侵される危險があるので、塩酸を加える前にアルコール數滴を加えて還元しておく。この溶液を重湯煎上で蒸發乾涸を繰返し、珪酸を結晶化せしめた後、少量の塩酸を加え稀釋して濾過する。殘渣 (R_1) は熱湯でよく洗滌し、濾液に塩素の反應なきに至らしめる。濾液及び洗液は相合して、以下の系統分析の供試溶液とする。この際の殘渣 (R_1) は坩堝で灼熱秤量した後、弗化水素酸と硫酸で處理して珪酸を除き、再び灼熱秤量して、その減量を以て珪酸の量とした。なお殘留せる不純物は塩酸に溶解し、母液に加える。

供試溶液 (F_1) に臭素水を加えて Fe^{++} を酸化する。過剰の臭素を追出しアムモニヤ水で中和した後、鐵の多量に存在しているのを利用し、A. Mittash 法[7]を用いて、炭酸アムモンと醋酸アムモンを加えて鐵を塩基性醋酸塩となし、同時に燐酸を燐酸鐵として共沈せしめ、アルミニウム以下の諸元素より分離する。かくて分離せられた沈澱 (P_2) には、燐酸の全部、鐵の大部分及びアルミニウムの一部を含むので、先ず燐酸を鐵及びアルミニウムより分離するため、これを硝酸に溶解し、モリブデン酸アムモンを用いて燐酸を沈澱せしめて濾過し、2% 硝酸アムモン溶液及びアセトンで洗滌し、常溫で乾燥した後、一定量の N/20 苛性曹達溶液に溶解し、殘留せる苛性曹達を N/20 塩酸で滴定して P_2O_5 を定量した。[8]

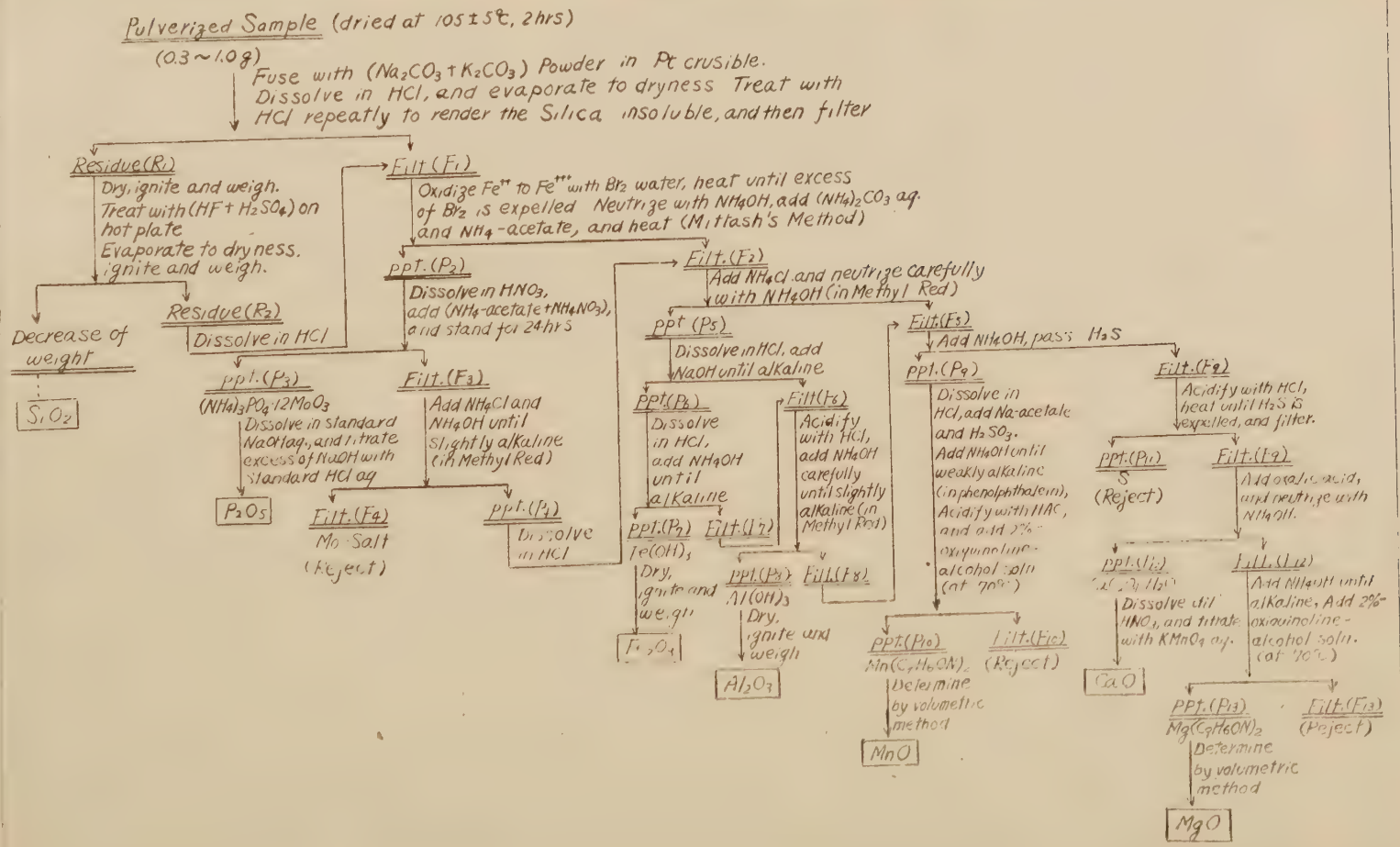
濾液 (F_3) 中の鐵とアルミニウムを過剰のモリブデン酸アムモンより分離するには、メチルレツドを指示藥として、塩化アムモンの存在に於て、アムモニヤ水で注意して中和し、鐵及びアルミニウムを水酸化物として沈澱せしめて濾別する。沈澱 (P_4) は塩酸に溶解し、濾液 (F_2) と相合して、表に示した様に常法によつて、それぞれ鐵及びアルミニウムを分離定量した。

斯様にして鐵、アルミニウム及び燐酸を除いた濾液 (F_8) は濾液 (F_5) と相合し、微アルカリ性として加溫して硫化水素を通じ、硫化マンガンを沈澱させる。沈澱 (P_9) を稀塩酸に溶解し、醋酸曹達及び少量の亜硫酸を加え、フエノールフタレンを指示藥として、アムモニヤ水でアルカリ性となし、稀醋酸を加えて醋酸々性とする。これを 70°C に加溫し、2% オキシキノリン・アルコール溶液を加えて暫時重湯煎上で加溫し、生じたマンガンのオキシキノリン塩 $Mn(C_9H_6ON)_2$ を濾過洗滌する。この沈澱は不安定なため、マンガンの定量は容量法[6]に依つた。即ち沈澱 (P_{10}) を 8～10% 塩酸に溶解し、これに約 N/30 臭素酸カリに臭化カリを溶解した液を徐々に小過剰に加え、次に 20% 沃化カリ約 1～5c.c. を加え、過剰の臭素のため遊離した沃素を N/50 チオ硫酸曹達溶液で滴定し、過剰の臭素を定量する。この時の反應は次の如し。

$$KBrO_3+5KBr+6HCl=6KCl+3H_2O+3Br_2$$

$$C_9H_7ON+2Br_2=C_9H_5ONBr_2+2HBr$$

Table 2. Systematic Method of Chemical Analysis on Marine Deposits.



斯くて MnO が定量される。

濾液 (F_9) に塩酸を加えて加熱し、硫化水素を追出した後、生じた硫黄を濾別し、濾液に蓚酸を加え、アムモニヤ水で中和し、蓚酸カルシウムを沈澱させる。約1時間放置後濾過し、沈澱を稀硝酸に溶解し、遊離した蓚酸を N/10 過マンガン酸カリ溶液で滴定して、CaO を定量した。

濾液 (F_{11}) はアムモニヤ水を加えてアルカリ性となし、70°C に加温し、2% オキシキノリン・アルコール溶液を加え、マグネシウムのオキシキノリン塩を沈澱させる。約20分放置して濾過洗滌した後、塩酸に溶解してマンガンの場合と全く同様な容量法によつて、マグネシウムを定量した。

なお、Na_2O 及び K_2O についても、別に試料 0.3～0.5g を採り、分析を試みたが充分信頼すべき値を得ることが出来なかつたので省略する。

4　分析結果及び考察

以上の分析法に基いて、海底土の化學分析を行い第3表に示す如き結果を得た。また、第4表はこれらの分析値より各化學成分の原子比を算出したものである。

Table 3. Chemical compositions of Bottom samples. (%)

Number	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	Ignition loss
18	55.92	16.94	1.66	2.57	3.45	0.46	0.18	13.32
67	57.05	17.11	1.13	2.06	3.35	0.63	0.13	13.54
95	54.61	12.63	2.52	3.54	7.17	2.48	0.16	11.39
114	56.04	12.82	2.31	4.35	3.72	1.36	0.13	11.21
142	55.91	9.77	2.18	2.89	4.79	1.80	0.09	11.29
159	58.23	17.15	1.08	2.47	3.82	0.18	0.14	11.71
183	64.69	10.85	1.52	3.09	3.08	1.72	0.13	7.30
189	66.31	8.38	2.46	1.51	3.45	0.23	0.12	4.60
196	64.51	11.58	2.75	2.65	5.86	1.27	0.12	5.32
221	65.66	10.70	1.98	5.02	5.48	0.52	0.10	5.51
250	60.69	14.46	2.22	2.33	4.65	0.17	0.10	7.31
285	58.74	13.46	2.85	3.23	4.17	1.54	0.13	10.48
Average	59.86	12.99	2.14	2.98	4.42	1.03	0.13	9.42

Table 4. Atomic Ratio of the components.

Number	Si	Al	Ca	Mg	Fe	Mn	P	Si/Al	Fe/Mn
18	0.9311	0.3323	0.0297	0.0637	0.0432	0.0065	0.0025	2.80	6.67
67	0.9499	0.3357	0.0203	0.0510	0.0420	0.0089	0.0018	2.83	4.70
95	0.9093	0.2478	0.0450	0.0879	0.0898	0.0349	0.0022	3.63	2.57
114	0.9331	0.2514	0.0411	0.1080	0.0466	0.0192	0.0018	3.71	2.65
142	0.9398	0.1916	0.0389	0.0716	0.0600	0.0253	0.0013	4.91	2.37
159	0.9695	0.3365	0.0192	0.0613	0.0479	0.0025	0.0019	2.89	1.97
183	1.0771	1.2128	0.0449	0.0766	0.0386	0.0242	0.0019	5.06	2.08
189	1.1041	0.1644	0.0439	0.0374	0.0432	0.0033	0.0017	6.72	2.48
196	1.0741	0.2278	0.0490	0.0658	0.0734	0.0179	0.0017	4.72	4.27
221	1.0532	0.2099	0.0352	0.1245	0.0687	0.0073	0.0015	5.02	4.74
250	1.0105	0.2836	0.0385	0.0579	0.0583	0.0024	0.0014	3.56	4.24
285	0.9780	0.2640	0.0508	0.0800	0.0522	0.0217	0.0018	3.70	2.92
Average	0.9941	0.2548	0.0380	0.0740	0.0553	0.0145	0.0018	3.90	3.47

北海道北西海域は武藏堆を始めとし、多くの淺堆群や海峯が聳立し、また石狩灣口沖合には海底盆地が陷沒しているなど、海底地形は極めて變化に富んでいる。これに伴い、海況[9]も甚だ複雜である。即ち北上する對馬暖流は武藏堆に衝突して、その周緣を迂回北上し、また沿岸近くには石狩川、天塩川等北海道本島より流入する河川水により稀釋された沿岸水が蟠居している。斯くの如く複雜な環境條件が海底土の化學的性質に如何に反映するかは極めて興味深い問題であつて、前報に於ては海底土の有機質の分布狀態について種々の考察を行つたが、玆に於ては上述の分析結果より、海底土を構成する無機成分の地球化學的變移を、主として水深の變化と關連して考察して見ることにする。

A) 無機成分含量と水深との關係:-

第2～9圖は各無機成分の百分率と水深との關係を示し、第10, 11圖はそれぞれ Si/Al 及び Fe/Mn（ともに原子比）と水深との關係を示したものである。また、本海域の海底土の平均化學組成を、他の研究者によつて發表された各種の海洋底質の化學組成と比較するため、それらの分析結果を第5表に一括した（但し、一部は濱口博士[10]の報告より轉載させて頂いたものである）。

(1) SiO_2 の含量（第2圖）:-

第5表に於て明かなように、一般的には陸地に近接した陸性堆積物は陸地よりの鑛物質が未だ充分海底風化をうけていないので、陸地を遠く離れた遠洋性堆積物に比し SiO_2 の含量が大で、陸地を遠ざかり水深を增すに伴い、その含量を減少し、Pelagic の特性を增して行く。E. M. Thorp[11] 等が北西大西洋及びカリビヤ海の底質を分析した結果では、大體水深 1,800 米位までは SiO_2 は殆ど變化なく一定で、それ以深より急速に激少しているが、本海域の場合（150～1,000 米深）も第2圖に示し

Table 5. Comparison with the contents of chemical components in various marine deposits. (%)

Devision	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO_2 (※MnO)	MgO	CaO	P_2O_5	Classification
1	54.48	14.94	8.66 (FeO 0.84)	1.21	3.31	1.96	0.30	Red Clay (Pacific, Atlantic)
2	52.45	16.05	8.26	1.12	3.35	2.44	0.44	Red Clay (North Pacific)
3	50.77	20.76	10.94	2.01	3.03	1.72	0.28	〃
4	57.05	17.22	5.07	0.12※	2.17	2.04	0.21	Terrigenous mud (Blue mud, green mud)
5	61.77	15.37	7.00	0.82	2.32	4.03	0.30	Blue mud (Japan Deep)
6	59.86	12.99	4.42	1.03※	2.98	2.14	0.13	Terrigenous Deposits (Japan Sea)
7	69.96	10.52	3.47	0.06※	1.41	2.17	0.18	Missisippi silt.

1) F. W. Clark : "The Data of Geochemistry", U.S. Geol. Survey, Bull. 770. 5 Ed. Washington (1924)
2) H. Hamaguchi : Jour. Chem. Soc. Japan. Vol. 63, (1941), 1,689～1,694.
3) M. Ishibashi and Y. Harada : Jour. Chem. Soc. Japan, Vol. 59, (1932), 569.
4) G. Steiger : in 1).
5) H. Hamaguchi : Jour. Chem. Soc. Japan. Vol. 63, (1941), 1,700～1,903.
6) K. Kato : in this papar.
7) G. Steiger : in 1).

Fig. 2. SiO_2

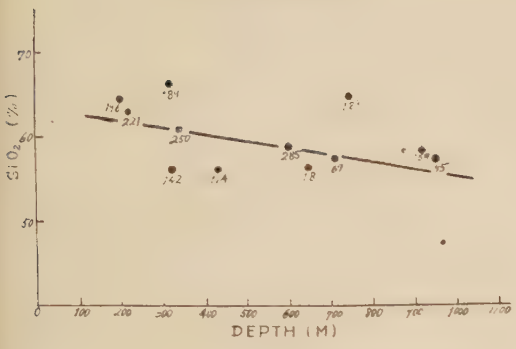


Fig. 3. Al_2O_3

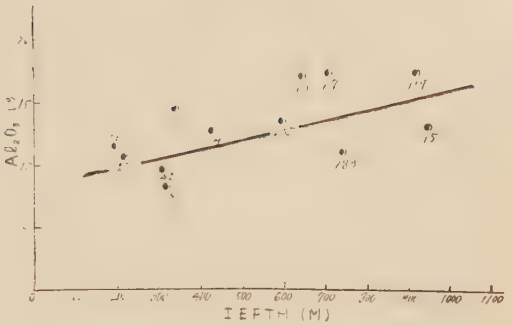


Fig. 4. Fe_2O_3

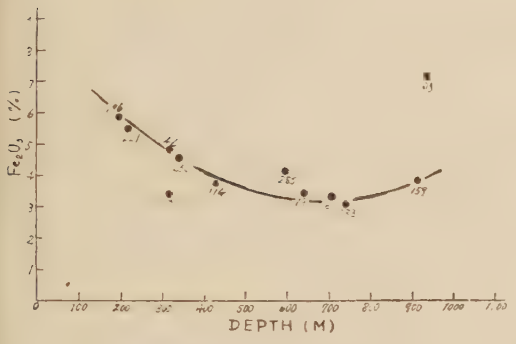


Fig. 5. MnO

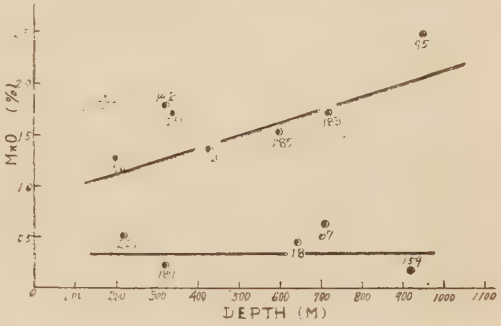


Fig. 6. MgO

Fig. 7. CaO

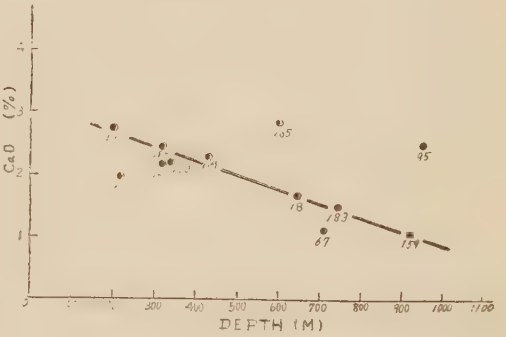


Fig. 8. P_2O_5

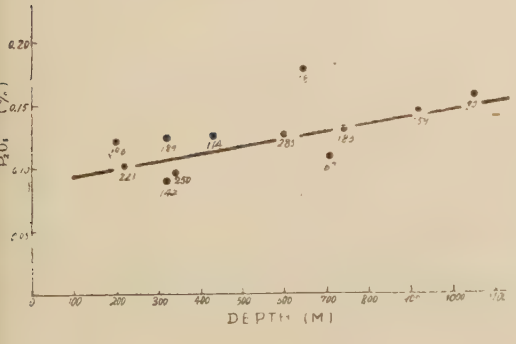


Fig. 9. Ignition Loss

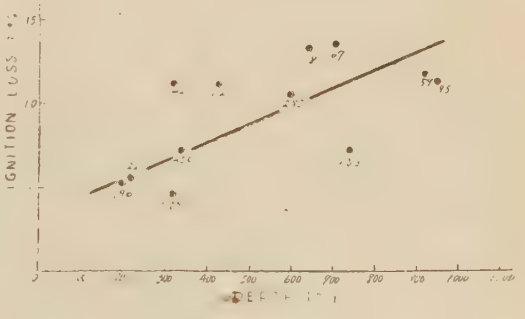


Fig. 10. Si/Al (Atomic Ratio)

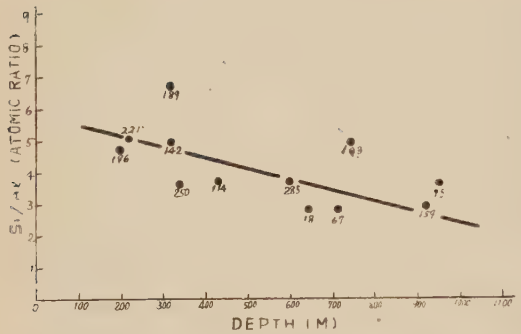
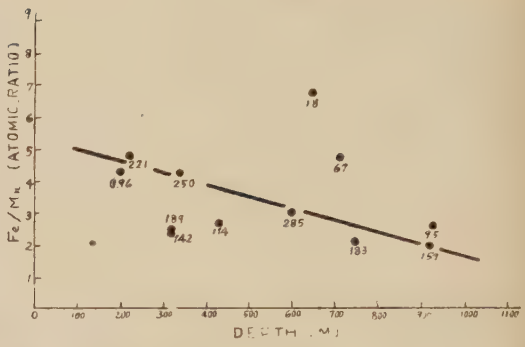


Fig. 11. Fe/Mn (Atomic Ratio)



た様に水深を増すにつれて僅かながら減少の傾向が認められる。また 59.86% なる平均値は他の研究者のデーターと比較して Hemipelagic Deposits として妥當な値を示していると考えてよかろう。

(2) Al_2O_3 の含量（第3圖）:-

第5表に於て、Al_2O_3 の含量は大體水深と共に増加の傾向があるように見えるが、本海域に於ても第3圖に示した如く僅かながら増加の傾向が認められる。これは陸地より搬入された微小な泥質、殊にアルミニウムの水酸化物のコロイド狀のものが、途中海洋固有の影響を受けて沈積したものと考えられるが、また SiO_2 や CaO が海底の化學的風化作用によつて、溶出減少したため、相對的に Al_2O_3 の含量が増加した様なかたちを示したものとも考えられる。

(3) Fe_2O_3 の含量（第4圖）:-

Fe_2O_3 は Terrigenous から Pelagic になるにつれて、増加の傾向が認められ、ミシシツピー三角洲の沈泥中の含量 3.47% なるに比し、石橋、原田兩氏[5] の北太平洋の Red Clay の分析値は 10.94% なる平均値を與えている。この傾向は Al_2O_3 と全く同様で、コロイド狀になつた水酸化鐵が酸化的環境と海水中の電解質の影響のため凝結沈積して行くためであろう。しかし、本海域に於ては水深 600～700 米までは反つて減少し、約 700 米以深から増加に轉じている。これは本海域の底質中には有機含量多く海底に還元的環境が形成されるため、沈積してくる鐵は還元され海水中に回歸して行く量が多く、沿岸近くでは、有機質量と反比例して減少する。かゝる鐵は陸地を離れ海洋性が増すに伴い、酸化され或は膠質學的に凝結され漸次沈積して行く。この様な現象は沖合の對馬暖流水系に於て顯著になり、この溶離と沈積の平衡の轉移點が 700～800 米深の海區に於て認められる。而してそれより以深の沖合に於ては Fe_2O_3 の沈積が進行し、含量は増加の傾向に轉ずる。Thorp[11] も ($Fe_2O_3+Al_2O_3$) の含量は 100～2,000 米までは僅かに減少し、それ以深では大きく變動しながら増加する傾向を認めている。

(4) MnO の含量（第5圖）:-

本海域に於てはマンガンの濃縮が顯著で、MnO の含量は平均 1.03%、最大 2.43% なる多量を示している。かゝる多量のマンガンの沈積は本海域の海底土の化學組成の一つの大きな特色と云えるであろう。この顯著なマンガンの沈積は日本海深海の海底土の特色であることは、濱口博士[6] も指摘し、日本海中央部の深海底土に於て 4% に及ぶ著量のマンガンの堆積も認めている。一般的には第5表に示した様に、水深と比例してマンガンの沈積が増す傾向が認められる。第5圖につゞいて本海域に於けるマンガンの沈積狀態を見るに、0.5% 內外の普通沈積區と、1% を超す濃密沈積區とに分けて考えることが出來る。普通區は本海域の水深區間では水深によつて殆ど明かな變動を示さないが、

1% 以上の濃密區は水深と共に增加の傾向を認めることが出來る。

かゝる濃密區の存在はまた北海道西岸に於ける海成の軟マンガン鑛山の分布と關連して考察すると甚だ興味深いものがある。即ち北海道西岸には瀨棚郡メップ鑛山、奥尻島、島牧郡島牧村湯ノ澤鑛山などがあるが、殊にメップ鑛山は沈澱性マンガン鑛で、鮫の齒の化石や、鯨の耳石などがマンガン鑛中に包藏されて產出するとのことである。かゝる旺盛なマンガンの濃縮機構は不明であるが、濱口博士[12]が南太平洋の海底土につき、マンガンとラヂウムの量の間の關係を實測して兩者の間に略々直線的關係のあることを示し、ラヂウムの濃縮機構に於て鐵及びマンガン、殊にマンガンが重要な役割を果していることを明かにしたが、これと關連して本海域の底質の放射性元素の研究は甚だ興味ある結果が得られるのではないかと期待される。

(5) MgO の含量（第6圖）:-

第5表によれば、一般には MgO の含量は水深の增加と共に僅かながら增加の傾向がある樣に見えるが、第5圖の本海域の海底土の場合は水深との相關性の存在を指摘することは困難であつた。

(6) CaO の含量（第7圖）:-

第5表に於て各種の海底土の CaO 含量を比較するとき、犬吠岬沖の日本海溝中の底質(5)が 4% を超す値を示しているのを除いて、他はすべて2% 內外の値を示し、大きな變動は認められない（しかし、西北大西洋及びカリビヤ海の海底土[11]は 2000 米以深において $CaCO_3$ の沈積が激增しているのが認められている）。本海域においては余り明瞭ではないが、CaO は寧ろ水深の增加に伴い減少している傾向が認められる。

(7) P_2O_5 の含量（第8圖）:-

本海域の海底土の P_2O_5 含量は平均 0.13% で、他の研究者の値に比し小さな値を示しているが、その原因については明かでない。或は本研究において燐酸の定量に容量法を用いたために割合小さい値が得られたのではないかとも思われるが、各研究者とも P_2O_5 の定量に問題の殘つていることを認めているので、明かに斷定は致しかねる。しかし、著者の分析の結果においても、第8圖に揭げた樣に、水深の增加と共に僅かに P_2O_5 の含量の增加が認められる樣である。この傾向は他の研究者のデーターが水深と正相關的傾向を示しているのと、大體同じ傾向をもつていると見てよかろう。

(8) 灼熱減量（第9圖）:-

灼熱減量は前報の分析値を轉載したものである。この値は前報に於ても指摘した通り、必ずしも有機質を代表するとは限らず、熱分解する重炭酸塩、炭酸塩、或は硫化物などの酸根のほか、膠狀珪酸その他の粘土鑛物に結合している所謂結合水の含量により大きく變動するので、灼熱減量はまた海底のコロイド化の程度と比例するとも考えることが出來よう。而してこの灼熱減量は水深と正相關的に土增加している。

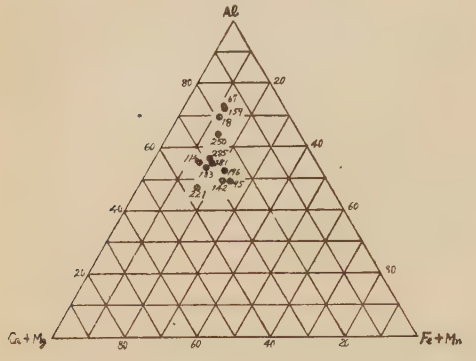
(9) Si/Al 及び Fe/Mn（原子比）（第10, 11圖）:-

Si/Al は水深の增加に反比例して減少の傾向が認められ、陸岸を遠く離れるほど海底風化による粘土化の進行を示している。Fe/Mn も水深とは逆に減少しているが、これは Fe の減少と Mn の增加とに基くものであろうが、深海底に於ては Fe/Mn の値の分散は接近し、一定の値に歸納して行く傾向がある樣である。これは鐵及びマンガンが深海底の固有の酸化還元的環境に應じて、その溶離凝結平衡が一定の關係をとる傾向を示唆するものと解釋出來よう。

B) 本海域の海底土（亞洋性堆積物）の鑛物學的組成:-

以上の考察によつて、本海域の海底土は、亞洋性堆積物としての典型的性質を有していることが判

Fig. 12. Mineral Composition of Bottom Materials.



る。而して、この亞岸性堆積物の鑛物學的組成を考察するために、各試料における Al, Ca+Mg, Fe+Mn の原子數を算出し、この3つの和が100になる樣にしてこれを三角平面圖に記入すれば第 12 圖の如くになる。

第12圖によれば、著者の分析した12個の海底土は互に極めて相似た鑛物學的組成を有することは明瞭である。かゝる事實は複雜な海底地形と海況に拘らず略々一定の海底風化作用が進行していることを示すものとして興味深い。

5 總 括

1) 所謂「北部日本海深海魚田」と稱せられる北海道北西海域（150～1,200米）より採取せる底質試料12個について、無機成分の系統的化學分析を行つた。

2) 分析法はまずアルカリ熔融により各成分を可溶化した後、多量成分については重量法を、其他の少量成分については有機試藥其他を利用した容量法により系統的に定量した。

3) 化學分析の結果、SiO_2 59.86%, Al_2O_3 12.99%, CaO 2.14%, MgO 2.98%, Fe_2O_3 4.42%, MnO 1.03%, P_2O_5 0.13%, 灼熱減量 9.42% なる平均値を得た。これらの値は他の研究者が各種の海底土について行つた分析結果と比較して、本海域の海底土の化學組成が亞洋性堆積物 (Hemipelagic Deposits) として典型的な組成をもつていることを示す。

4) 本海域の海底土の化學成分のうちで、特に注目を惹くのはマンガン含量の著しく大きいことである。これは日本海深海底土の化學組成の一特色とも思われるが、北海道西岸に多數のマンガン鑛山の存在する點と併せ考えると興味がある。

5) 海底土の各化學成分が陸地からの距離或は水深などによつて如何に Pelagic な影響をうけるかを考察するために、各成分含量と水深との相關性を檢討した。即ち

Ⅰ. SiO_2 及び CaO は水深を增すに伴い、海底に於ける化學的風化作用により溶出減少する。

Ⅱ. これに對して Al_2O_3 及び P_2O_5 は僅かに增加の傾向を示している。

Ⅲ. Fe_2O_3 は700米位までの沿岸水域に於ては、水深を增すにつれて減少するが、陸地を遠く離れた700米以深の海域では Fe_2O_3 の沈積濃縮が旺になり、增加に轉ずる。

Ⅳ. MnO は1%以上の多量の MnO を含む區域では水深と共に增加の傾向が認められるが、0.5%以下の區域に於てはその傾向は明瞭ではない。

Ⅴ. MgO の含量と水深との相關性は明かではない。

6) 本海域の海底土の鑛物學的組成を考察するため Al, Ca+Mg, Fe+Mn の原子比について三角平面圖を記入したが、各地點の値が大體集中し、極めて相似た鑛物學的組成を有することが明かとなつた。

終りにのぞみ、本研究に際し御援助を賜つた鈴木昇教授並に化學分析に協力を惜しまなかつた東北海區水產研究所奥田泰造君に深甚の謝意を表する。なお、本研究の費用の一部を文部省科學研究費に

仰いだ。

6 文 献

(1) 加藤健司、奥田泰造（1950）：　北海道北西海域漁場の環境要因としての海洋底質について。北部日本海深海魚田調査報告、(昭和24年度夏季)、15～32頁（小樽、北部日本海深海魚田調査協會）

(2) 加藤健司（1951）：　海洋底質の化學的研究、第3報、北海道北西海域における海底腐植の分布について。北大水產學部研究彙報、第2卷、第1號、10～30頁。

(3) 濱口博、太田直一（1951）：　深海底土の化學的研究（其の15）、日本海底土の化學組成。日本化學會第4年會講演、707.

(4) 石橋雅義、原田保男（1938）：　海洋に關する化學的研究（第2報）太平洋深海底土壤、所謂 Red Clay 及び Radiorulian Ooze の化學的組成に就て。日化、第59卷、569頁。

(5) 石橋雅義（1940）：　水底土に關する化學的研究（第2報）、農化、第17卷、67～70頁。

(6) 森田修二（1948）：　「土壤化學、第5編、土壤膠質化學」38～46頁、（東京、養賢堂）

(7) Treadwell-Hall (1935)：　"Chemical Analysis, Vol Ⅱ" pp. 159～160 (New York)

(8) 石橋雅義（1946）：　「基礎容量分析法、上卷」207～209頁（東京、富山房）

(9) 福富孝治他9名（1950）：　昭和24年夏季に於ける北海道北西沖の海洋調査（第1報）、北部日本海深海魚田調査報告（昭和24年夏季）、33～78頁、（小樽、北部日本海深海魚田調査協會）

(10) 濱口博（1941）：　深海底土の化學的研究（其10）、深海底土の化學的組成（第3報）、日化、第63卷、1,689～1,698頁。

(11) E. M. Thorp (1931)：　Discriptions of Deep Sea Bottom Samples from the western north Atlantic and the Caribian Sea.　Bulletin of the Scripps Institution of Oceanography of the University of Carifornia, Technical Series, Vol 3, No. 1, pp. 1～31.

(12) 濱口博（1938）：　深海底土の化學的研究（其一）、深海底土のラヂウム含量（第1報）、日化、第59卷、171～177頁。

（水產科學研究所業績　第81號）

塩辛の細菌學的研究

第3報　塩辛熟成中に於ける細菌數の變化に就て

長　尾　清　(水產細菌學教室)

BACTERIOLOGICAL STUDIES OF SHIOKARA OR "SOUSED SQUID"

3. ON THE VARIATIONS OF NUMBER OF BACILLI IN SHIOKARA DURING ITS RIPENING.

Kiyoshi NAGAO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

In previous reports[1,2] the writer has explained that the ripening of SHIOKARA was caused whether by autolyzing enzymes or by bacterial action, and he also has written about the kinds of bacilli and the chemical changes during the ripening.

In this paper, the writer wishes to report the difference of the numbers of bacteria found in SHIOKARA which was manufactured by using hot air sterilized salt and non-sterilized salt. The results obtained were as follows:

(1) The maximum numbers of colonies on the plate agar-agar media containing 5, 10, 15 and 20% of NaCl respectively at 35°C and 25°C were obtained after 3 days. This is different from the results obtained by investigators of past time. This is supposed to be due to the use of vessel of 70% moisture in which 33% H_2SO_4 was put, for the cultivation of bacteria in SHIOKARA.

(2) The results of the comparison of use of hot air sterilized salt and non-sterilized salt for the ripening of SHIOKARA, show that the number of bacilli present in the raw material influenced the growth of bacilli in SHIOKARA, although the initial growth of bacilli was slow by addition of the salt.

(3) From the observation of the relation of ripening and the number of bacilli, the ripening by the bacterial action was found to have taken place after 20 days fermentation.

1　緒　　言

著者は第1報[1]に於て塩辛の熟成は自家消化酵素に依るか、細菌の作用に依るかを比較し、製造後 20 日間位迄は主として自家消化酵素作用に依るものである事、及び塩辛中に生存している細菌の種類に就て *Bac. mycoides Flügge* 以下8種の細菌に就て報告した。第2報[2]に於ては熟成中に於

ける成分の變化に就て報告した。

本報に於ては、塩辛調製に使用する食塩を、一方は乾熱殺菌し、他方は乾熱殺菌しないで用い、別々に常法に依り塩辛を調製し、20°C の恒溫器中に置いて塩辛を熟成させた。この熟成の期間中數回に亘つて、一定量の試料（塩辛の液汁）をとり、種々な分量に食塩を含有させた寒天培養基に接種し 35° 及び 25°C の恒溫器中で培養した。この細菌培養中の細菌集落數の變化及び塩辛熟成期間中の細菌數の變化を測定した。塩辛中の細菌數を測定する際、塩辛には肉質と液汁とあるので、塩辛全體を可及的均一になる様攪拌し、液汁の部分の細菌數を測定した。乾熱殺菌した食塩を使用した場合と、普通の食塩を使用した場合とで食塩に來源する細菌が、塩辛の熟成中如何様な變化をなすかを比較檢討し、併せて塩辛熟成の現象を細菌數の見地から考察した。

2　試料及び實驗方法

1. 試　　料

(1) 乾熱殺菌しない普通の食塩を使用した試料

市販の塩辛を作る方法に從つて、細斷したスルメイカ肉片 1.0kg に食塩 150g（日本藥局法）及び肝臟 50g を混合し、良く攪拌後、試料採取の便宜上 15% 食塩水 100c.c. を添加、良く攪拌し、殺菌した硝子容器に入れた。之を 20°C の恒溫器中に置き、實驗期間中 1 日 1 回、可及的無菌的に良く攪拌した。

(2) 乾熱殺菌した食塩を使用した試料

食塩 150g を秤量し、160°～180°C で 2 時間乾熱殺菌したものを前記試料調製の場合と同量使用した。

2. 細菌數測定法

乾熱殺菌しない食塩を使用した試料と、乾熱殺菌した食塩を使用調製した試料に就いて熟成期間中數回に亘り細菌數を 10 進稀釋法に依り測定した。

培養基として寒天培養基に次の如き割合に食塩を加えたものを使用し、之等培養基に10倍稀釋法に依り稀釋した試料を夫々 1c.c. づゝ加え、殺菌シヤーレーに注いで凝固させる。1 つの試料に就て、1 回の實驗に、5, 10, 15 及び 20% 食塩を含む寒天培養基夫々 5 本づつ計 20 本を 1 組とし、35°C の恒溫器中で培養するもの 2 組、25°C の恒溫器で培養するもの 2 組、計 4 組を作る。之等を扁平培養する際氣濕を一定にする爲に、硫酸（濃度 33%、比重 1.25）を入れた假底を有する容器中（氣濕 70%）に入れ 35° 及び 25°C の恒溫器中にて培養し、培養期間中各培養基に發育してくる集落數の變化――或る程度培養基に發育してくる細菌の發育速度を示す――を測定し、又熟成日數別の試料中の細菌數は夫々の食塩濃度の培養基上の最大集落數を採用し、熟成中に於ける變化をみた。

3　實　驗　結　果

1. 35°Cの恒溫器中で培養した場合

第 1 表は乾熱殺菌した食塩を使用した試料と、普通の食塩を使用した試料に就て、培養溫度 35°C にて培養した場合の細菌集落數の變化を示したものである（試料 1c.c. 中の細菌數）。

熟成日數別の試料中の細菌數は夫々の食塩濃度の培養基上の最大集落數を採用し、熟成中に於ける細菌數の變化を示せば第 2 表の如くになる。

Table 1. The variations shown in the colonies for the period of cultivation (The ripening was done at 20°C, the bacteria were cultivated at 35°C) (number of bacilli in a sample 1 c.c.).

Unit : $\times 10^4$

Days of Ripening		1					8					12				
Days of Cultivating		3	6	10	14	25	3	6	10	14	25	3	6	10	14	20
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	8	9	9	9	9	9	10	10	10	10	12	12	12	12	12
	Common salt	12	13	14	14	14	10	11	11	12	12	98	102	110	113	113
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	8	9	9	9	9	5	5	6	6	6	21	21	22	38	38
	Common salt	8	9	9	9	9	15	21	24	27	27	147	150	156	168	172
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	5	6	6	6	6	3	3	3	4	4	8	9	39	58	58
	Common salt	5	6	7	7	7	3	4	4	4	4	96	142	142	154	160
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	4	5	5	5	5	1	2	2	3	3	4	5	5	5	10
	Common salt	4	5	6	7	7	3	3	4	4	4	54	102	143	198	198

Continued

Days of Ripening		16					19					23					
Days of Cultivating		3	6	9	14	21	3	6	9	14	21	3	6	9	13	25	32
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	224	243	243	243	250	1091	1118	1118	1120	1120	665	668	671	671	671	671
	Common salt	—	—	—	—	—	1820	1850	1860	1860	1860	4160	4230	4230	4230	4230	4230
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	190	195	214	214	214	820	865	932	933	933	407	408	436	443	443	443
	Common salt	173	179	201	207	209	1760	1790	1790	1790	1790	4230	4340	4360	4370	4370	4370
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	110	211	216	216	224	647	647	647	647	650	310	334	334	363	363	363
	Common salt	146	149	168	171	172	1934	1962	1983	1983	2000	3780	3810	3810	3820	3820	3820
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	149	157	165	171	173	245	253	266	266	266	272	316	316	334	344	344
	Common salt	112	121	135	140	140	1800	1830	1840	1840	1850	582	934	1050	1060	1080	1080

Continued

Days of Ripening		23	26					33					41			
Days of Cultivating		48	3	6	9	14	20	3	6	9	14	20	3	6	9	14
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	671	—	—	—	—	—	3360	3380	3410	3410	3410	—	—	—	—
	Common salt	4230	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2260	2340	2350	2350
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	443	1485	1485	1510	1520	1530	1550	1620	1740	1740	1750	5260	5340	5470	5470
	Common salt	4370	6060	6110	6250	6410	6450	4560	4740	4740	4740	4740	3180	3180	3180	3180
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	363	1406	1410	1410	1410	1420	1150	1750	1750	1750	1750	4910	5930	5980	5980
	Common salt	3820	5940	5980	6010	6070	6070	5160	5190	5270	5270	5320	4040	4040	4080	4080
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	344	1080	1150	1180	1210	1230	1427	1463	1502	1502	1515	2460	3210	3480	3480
	Common salt	1080	4860	4890	4910	4990	5120	3240	3370	3450	3580	3592	5150	2290	2470	2470

Table 2. The variations of numbers of bacilli in SHIOKARA during its ripening. (The ripening was done at 20°C, and the bacteria were cultivated at 35°C) (numbers of bacilli in a sample 1 c.c.)

Unit : $\times 10^4$

Days of Ripening		1	8	12	16	19	23	26	33	41
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	9	10	12	250	1120	671	—	3410	—
	Common salt	14	12	113	..	1860	4230	—	—	2350
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	9	6	38	214	933	443	1530	1750	5470
	Common salt	9	27	172	209	1790	4370	6450	4740	3180
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	6	4	58	224	650	363	1420	1750	5980
	Common salt	7	4	160	172	2000	3820	6070	5320	4080
20% NaCl broth agar	Sterilizd esalt	5	3	10	173	266	344	1230	1515	3480
	Common salt	7	4	198	140	1852	1080	5120	3592	2470

Table 3. The variations shown in the colonies for the period of cultivation. (The ripening was done at 20°C, the bacteria were cultivated at 25°C) (numbers of bacilli in a sample 1 c.c.)

Unit : $\times 10^4$

Days of Ripening		1					8					12				
Days of Cultivating		3	6	10	14	25	3	6	10	14	25	3	6	10	14	20
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	5	5	6	6	6	—	—	—	—	—	41	99	99	101	101
	Common salt	7	7	7	10	10	—	—	—	—	—	361	679	682	718	718
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	3	3	3	3	3	1	7	7	7	7	11	11	13	13	13
	Common salt	8	8	8	9	9	3	15	21	21	22	89	106	114	128	128
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	3	3	3	3	3	0	0	3	3	3	1	2	5	5	5
	Common salt	3	5	5	5	5	0	0	0	0	1	14	85	87	97	97
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	2	2	3	3	3	0	0	2	2	2	0	2	2	3	3
	Common salt	2	3	3	4	4	0	2	2	2	3	0	68	75	81	81

Continued

Days of Ripening		16					19					23					
Days of Cultivating		3	4	6	14	21	3	6	9	14	21	3	6	9	14	25	32
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	220	298	309	309	315	1000	1020	1040	1040	1070	816	816	816	816	816	816
	Common salt	150	169	180	189	192	1930	1930	1970	1970	1970	2860	2870	2870	2870	2870	2870
10% NaCl broth agar	Sterilize l salt	170	174	187	187	187	1020	1040	1050	1060	1060	350	352	352	364	364	364
	Common salt	150	161	171	184	185	1560	1580	1590	1590	1620	2280	2280	2280	2290	2290	2290
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	100	103	108	109	112	519	531	604	604	608	315	336	337	353	353	353
	Common salt	18	115	121	125	125	1010	1030	1030	1030	1030	1390	1410	1410	1410	1410	1410
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	0	55	56	57	57	348	375	383	383	388	284	331	331	331	331	331
	Common salt	0	105	109	158	163	309	327	330	339	339	49	1470	1470	1470	1470	1470

Continued

Days of Ripening		23	26					33					41			
Days of Cultivating		48	3	6	9	14	20	3	6	9	14	20	3	6	9	14
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	816	2160	2180	2200	2210	2210	3240	3260	3290	3290	3310	4910	4910	4970	4970
	Common salt	2870	5160	5190	5250	5290	5310	5040	5040	5040	5040	5070	2870	2910	2930	2930
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	364	1120	1210	1210	1210	1230	1500	1590	1720	1720	1730	2490	3520	3750	3750
	Common salt	2290	4920	4980	5120	5260	5290	4980	5130	5130	5130	5170	2080	3670	3670	3670
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	353	986	1360	1370	1380	1380	1020	1650	1650	1650	1690	2480	2750	2750	2840
	Common salt	1730	4320	4380	4380	4410	4410	4860	4890	4780	4980	4980	2170	2960	3040	3040
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	331	945	1340	1340	1340	1340	1380	1420	1600	1600	1630	2240	2680	2810	2870
	Common salt	1470	195	4860	4880	4890	4890	250	2940	3120	3210	3220	1420	1740	3280	3280

Table 4. The variations of number of bacilli in SHIOKARA during its ripening. (The ripening was done at 20°C, and cultured in the thermostat kept at 25°C) (number of bacilli in a sample 1 c.c.)

Unit : $\times 10^4$

Days of Ripening		1	8	12	16	19	23	26	33	41
5% NaCl broth agar	Sterilized salt	6	—	101	315	1070	816	2210	3310	4970
	Common salt	10	—	718	192	1970	2870	5310	5070	2930
10% NaCl broth agar	Sterilized salt	3	7	13	187	1060	364	1230	1730	3750
	Common salt	9	22	128	185	1620	2290	5290	5170	3670
15% NaCl broth agar	Sterilized salt	3	3	5	112	608	353	1380	1690	2840
	Common salt	5	1	97	125	1030	1730	4410	4980	3040
20% NaCl broth agar	Sterilized salt	3	2	3	57	388	331	1340	1630	2870
	Common salt	4	3	81	163	339	1470	4890	3220	3280

2. 25°C の恒溫器中で培養した場合

第3表は第1表の場合と同様に、培養溫度 25°C にて行つた場合の細菌集落數の變化を示したものである（試料 1c.c. 中の細菌數）。

第4表は第2表の場合と同様に、塩辛熟成中に於ける細菌數の變化を示したものである（試料1c.c. 中の細菌數）。

4 考 察

一般に食塩細菌は發育が非常に緩慢であつて、發育が確認される様になるまでには 20～60 日間要し、最も發育力の旺盛なものでも約10 日間を經なければ發育した事がわからない[4] と云はれて居るが、著者の實驗結果では第 1 表及び第 3 表に示した様に、食塩を含有させた寒天培養基に 35° 及び 25°C いづれの培養溫度の場合も、3 日間培養によつて殆ど最大の集落數を示した。即ち著者の第1報に記した實驗においては、20 及び 30% の食塩を含む寒天培養基を使用し、そのまゝ恒溫器中で扁平培養したので、37°C, 20 日間培養にても集落が表はれなかつたが、今回の實驗では培養の際、空氣の乾燥を防止する爲に 33% 硫酸を入れた假底を有する容器中に接種シヤーレーを入れて培養した爲發育が良好であつた。

次に乾熱殺菌した食塩を使用した試料と、乾熱殺菌しない普通の食塩を使用した試料の熟成中に於ける細菌數の變化を比較して見ると、普通の食塩を使用した試料は 35° 培養及び 25° 培養いづれの場合に於ても、試料調製後 16～19 日迄は試料中の細菌増殖は緩慢であるが、19 日以後増殖速度は急激に増大し、試料調製後約26日にて生存する細菌數は最大となるが、其れ以後細菌數は次第に減少する。乾熱殺菌した食塩を使用した試料は 35° 培養及び 25° 培養のいづれの場合に於ても、23～26 日迄は試料中の細菌増殖は緩慢であるが、其れ以後増殖速度は急激に増大し、約 41 日にて普通の食塩を使用した試料の最大細菌數とほぼ同數となつた。換言すれば、塩辛中に於ては多量の食塩が添加されているので細菌の増殖は極めて緩慢であるが、初に存在する細菌數が、塩辛中の細菌の増殖速度にかなり影響を及ぼしている事が解つた。

次に塩辛の熟成現象を細菌數の見地から考察すると、著者が第1報[1]、第2報[2]に於て報告した様に、蛋白質の分解に依るアミノ態窒素の増加は塩辛調製後 9～12 日位迄急速であるが、この期間中の塩辛中の細菌數の増加は緩慢であり、從つて細菌の生化學的作用は微弱であると思はれる。故にこの期間に於ける熟成は主として自家消化酵素に依り起り、それ以後 20 日位迄はアミノ態窒素の増加もなく殆ど一定である。20日以後においてはアミノ態窒素は又増加するが、これは塩辛中の細菌が調製後 20 日位より急激に増加して居るので、20 日以後に於ける變化は主として細菌の作用に依るものであると思はれる。

5 總 括

1. 塩辛中の細菌を、5, 10, 15 及び 20% の割合に食塩を含有する寒天培養基を用い、35° 及び 25°C の恒溫器中に培養すれば、約3日間培養にて殆ど最大の集落數を示した。これは接種培養基を氣濕 70% の容器に入れて培養した爲である。

2. 乾熱殺菌した食塩を使用した塩辛と、乾熱殺菌しない普通の食塩を使用した塩辛の熟成中に於ける細菌數の變化を比較した。塩辛に多量の食塩が添加されているので、細菌の増殖速度は極めて緩慢であるが、初めに存在する食塩細菌數が塩辛中の細菌の増殖速度にかなり影響がある。

3. 塩辛の熟成現象を細菌數の見地から考察したが、細菌の作用に依る熟成は、20日以後に於て行はれる事が解つた。

終りに本研究は、當教室の宮崎誠一氏の助力を得た。記して謝意を表する。

6 文 献

(1) 長尾、木村 (1949)： 水產學雜誌、54, 21.
(2) 長尾、木村 (1951)： 北海道大學水產學部研究彙報 Vol. 1, No. 2, 81.
(3) 谷川 英一 (1949)： 水產細菌學 p. 363.
(4) 木俣 正夫 (1949)： 食品保藏學 p. 301.

(水產科學研究所業績 第82號)

北寄貝肉の化學的研究

第1報　北寄貝肉の一般成分※

元　廣　輝　重　(水產食品製造學教室)

CHEMICAL STUDIES ON THE HOKKIGAI-MEAT (*Mactra sachalinensis SCHRENCK*)

I. ON THE PROXIMATE COMPONENTS OF *Mactra sachalinensis* MEAT.

Terushige MOTOHIRO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

"Hokkigai" (meat of one of the shell-fish, *Mactra sachalinenis SCHRENCK*), was analyzed using meat taken at different seasons and from different parts of the body. Before and after spawning, these samples were used for the experiments in April and July. Proximate components were also estimated employing meat from four parts of the shell fish: ligament, foot, and mantle-cord and gills.

The results were as described below:

(1) Before spawning, it was estimated that the total weight of the meat of the shell-fish was divided 41% in foot, 27% in viscera, 21% in mantle-cord and gills, and 10% in viscera, and also 10% in ligament.

(2) There were few differences in crude ash in the comparison of the both seasons.

(3) After spawning, the amounts of glycogen showed a rapid increase as 17.05% on the average, especially 25.43% in foot. Before spawning, the amounts of glycogen were 9.19% on the average.

(4) Similarly to glycogen, after spawning, the amounts of ether extracts were increased to 10.70% on the average, and 23.25% in viscera. Before spawing, the percentage of ether extract of viscera was 11.10%.

(5) After spawning, the amounts of crude protein were decreased contrary to the tendency of increase of the amounts of glycogen and ether extract. The percentage of crude protein was 53.66% after spawning. Crude protein was recognized as occurring in the meat from the active parts of the shell-fish. Ligament contained 31.04% of crude protein before spawing and 58.92% after spawning.

1　緒　　言

北海道、東北、朝鮮東北部等の寒海の外洋に面した砂泥、淺海中に棲息する北寄貝（うばがい）

※ 昭和26年度4月、日本水產學會全國大會において講演

(*Mactra sachalinensis SCHRENCK*) は桁網により捕獲せられ、邦國北方に於ける有數の食用貝である。而してその利用は生貝のまゝ又は剝身として折箱に詰め、各地に輸送されて販賣されるのみならず、罐詰食品としても注目され、就中水煮罐詰は既に製造されて市場に販賣されている。又肉柱は乾製品として製造されている。一方水產經濟上よりみれば農林省統計表によれば、その產額は3,850万kg (102万貫)、價格にして約270万圓程度であり、ハマグリ、ウバガイと同程度の產額を有している。斯様に頗る利用價値の多い北寄貝に關して著者は化學的實驗を實施し、その結果について檢討を加えてみたので此處に報告する次第である。

北寄貝は北海道に於ては四季を通じて漁獲されるものであり、その生殖期は6～7月とされている。それ故此の時期の實驗に於ては主として產卵前及び產卵後の個體各部に於ける成分を檢討した。勿論魚介肉にあつてはその年令、環境、及び榮養狀態によつてその成分量を異にし、それに從つて食味を異にするものであると思はれるので、著者は可及的等大のものを選んで實驗の材料となし、同一の產地より得られたものを使用した。又4月と7月の2期に分つて試料を入手し、產卵前及び產卵後の試驗の材料とした。

2　實　驗　材　料

昭和25年4月11日函館市函館水產物株式會社扱いの北海道室蘭沖產活北寄貝5個、及び昭和25年7月4日北海道室蘭沖產活北寄貝2個を實驗の材料となした。之等は何れも早朝市場に陸揚げされたものを直ちに實驗室に持ち來たり處理し、次いで直ちに實驗を開始した。

3　部位別の貝肉の重量

試料の調製に當つては肉柱を切斷し、開殼後外套膜及び鰓を除去し、次に肉柱を斧足部より除き、斧足部を切開して內臟を剔出して各部位別となし、プロペラー攪拌器を有するホモゲナイザーを以つて2～3分間廻轉攪拌し、內容物が均一となつた後、二重のガーゼにより過剩の水分を除き、實驗の材料に供した。產卵前、產卵後に於ける各部位別の重量を示せば第1表及び第2表の如くである。

第1表及び第2表より產卵前に於ては斧足部は全重量の約41%を占め、次に內臟部が約27%であり、外套膜及び鰓は21%を有している。又肉柱は全重量に對し9%であつた。產卵後のものに就いても同じく斧足部が全重量の約53%を占め、外套膜及び鰓の約26%が之に次ぎ、內臟部及び肉柱は何れも全重量に對し約10%であつた。之等の部位別重量百分率を期別即ち產卵前及び產卵後に就き比較すれば、前者は內臟部が著しく增加し、約17%の

Table 1. Partial weight of *Mactra sachalinensis SCHRENCK.*

Season	No.	Total weight (gm)	Viscera (gm)	Ligament (gm)	Foot (gm)	Mantle-cord & gills (gm)
Before spawning	I	146.2	45.1	13.3	56.5	31.3
	II	158.2	51.3	14.6	59.3	33.0
	III	147.8	30.3	14.7	70.7	32.1
	IV	148.4	46.6	13.9	56.7	31.2
	V	157.0	36.4	15.0	72.3	33.3
	Average	152.7	41.9	15.5	63.1	32.3
After spawning	I	92.6	10.2	9.5	48.9	24.0
	II	90.4	9.2	9.0	48.1	24.1
	Average	91.5	9.7	9.3	48.5	24.0

Table 2. Percentage of total weight and partial weight of *Mactra sachalinensis SCHRENCK.*

Season	No.	Viscera (%)	Ligament (%)	Foot (%)	Mantle cord & gills (%)
Before spawning	I	30.85	9.10	38.65	21.40
	II	32.42	9.23	37.48	20.87
	III	20.50	9.27	47.83	21.90
	IV	31.40	9.37	38.21	21.02
	V	23.12	9.55	46.05	21.28
	Average	27.77	9.30	41.64	21.29
After spawning	I	11.02	10.26	52.81	25.91
	II	10.08	9.96	53.21	26.65
	Average	10.65	10.06	53.01	26.28

増加を示している。之に反し他の部位にあつては、前者は後者に劣り、就中斧足部は産卵後のそれに比し約12%の減少を示し、外套膜及び鰓は5%減少したが、肉柱は顯著なる差異を認めず、僅かに前者に於て0.7%減少するを認めた。以上の事實は前者にあつては內臟部中生殖腺の重量の增加が後者に比し著しい爲であろうと推察される。

4 一 般 成 分

各部位に就き夫々磨細した貝肉を混和し、實驗試料とした。之等を以て部位別に水分、粗蛋白質、エーテル抽出物、粗灰分及びグリコーゲンの量を測定した。而して粗蛋白質は Micro Kjeldall 法により得られた窒素量に6.25を乘じて求め、グリコーゲンは Simonovits[1] 法に從い沈澱せしめ、此の操作を反覆し、精製せるグリコーゲンに就き重量法[2]により定量した。エーテル抽出物は試料採取後、脫水芒硝を加え攪拌し、エーテルを注加して抽出し Soxhlet 法に從い定量した。その結果は第3表及び第4表に示す如くである。

第3表及び第4表をみるに水分量は外套膜及び鰓が最大であり、約 80% である。これはその部位が最も外圍との接觸が多く從つて水分を多量に吸收するに依るものと思はれる。又粗蛋白質は肉柱部が最大であり、內臟部は比較的その含量が小である。このことより各部位の運動量の大なる部位が、多量の蛋白質を含有するものと考えられる。Boylaud 氏[3]は運動量とグリコーゲン含有量の關係を檢し、一般に逆比例することを見ているが、第3表及び第4表の結果よりみても肉柱部、外套膜及び鰓等の含有量は比較的小である。又グリコーゲンは

Table 3. Proximate components of various parts of *Mactra sachalinensis* meat (%)

Season	Part	Water content	Crude protein	Ether extract	Crude fat	Glycogen
Before spawning (April)	Viscera	73.15	19.50	2.98	2.53	1.54
	Ligament	76.48	19.06	0.40	2.00	1.05
	Foot	74.89	14.87	0.81	1.93	3.01
	Mantle cord & gills	80.18	15.00	0.26	2.63	0.52
	Average	76.18	17.36	1.11	2.25	1.53
After spawning (July)	Viscera	76.47	11.69	5.47	1.96	4.26
	Ligament	76.36	13.94	1.58	1.96	4.06
	Foot	73.77	14.44	1.64	1.53	6.67
	Mantle cord & gills	79.90	10.25	1.33	2.13	3.51
	Average	76.65	12.58	2.51	1.90	4.63

Table 4. Proximate components of various parts of *Mactra sachalinensis* meat (dried matter)

Season	Part	Crude Protein	Ether extract	Crude fat	Glycogen
Before spawning (April)	Viscera	72.63	11.10	9.43	5.73
	Ligament	81.04	1.66	8.50	4.42
	Foot	59.21	3.23	7.69	11.99
	Mantle cord & gills	75.68	1.31	13.27	2.62
	Average	72.14	4.33	9.72	6.19
After spawning (July)	Viscera	49.68	23.25	8.42	18.19
	Ligament	58.92	6.68	8.25	17.17
	Foot	55.05	6.25	5.83	25.43
	Mantle cord & gills	50.99	6.62	10.60	17.41
	Average	53.66	10.70	8.03	17.05

貯藏物質であつて、肝臓及び筋肉中に多量に存在すると云われている。本實驗に於ても内臓及び斧足部は他の部位に比べて多量含有し内臓部は5.73～18.19%、斧足部は11.99～25.43%を示した。粗灰分は外套膜及び鰓が最大で10.60～13.27%であり、内臓部は之に次いで8.42～9.43%であり、内臓部は8.25～8.50%、斧足部は7.65～5.83%であつた。粗脂肪はAlbrecht氏[4]の結果の如く北寄貝に於ても内臓中に最も多量に含有されて居り、11.10～23.25%であつた。尚各部位にも若干存在することが認められた。

期別により成分を比較する場合、粗蛋白は產卵前のものは產卵後に比べて約18%多く含有している。之に反し粗脂肪及びグリコーゲンは產卵後において著しく增加するのを認めた。グリコーゲンが生殖と密接な關係を有していることはDaniel氏[5]がカキに就いて報告して居り、生殖時期に著しく減少すると述べているが、北寄貝に於ても產卵後急激に增加し17%に達した。Russell氏[6]によればカキのグリコーゲン量は8月以降30%を超過しているが、北寄貝はそれに及ばぬまでも相當多量に含有することが認められた。就中產卵後斧足部のグリコーゲンは6.67%（無水物に對し25.43%）であつた。内臓部のグリコーゲンも多量に含有されているが、斧足部と比較して劣る如く見受けられ之は試料の調製に際し肝臓のみを採取して實驗することが困難であり、消化器その他の臓器も混入し從つて肝臓中に貯藏されるグリコーゲンの量が混入した臓器の量に頗る影響されるものと思われる。又グリコーゲンの定量に就いてもMichell氏[7]はカキ肉中のグリコーゲンの量は乾燥によつて、グリコーゲンを定量した場、その値は小であると報告し、Daniel氏もイガイによつてグリコーゲンを定量した際乾燥中に減少することを見ている。著者[8]も同様の實驗を試み、減少する傾向を確認した。從つて實際北寄貝肉中に含有されるグリコーゲン量は得られた値より若干增加しているものゝ如く解される。尚產卵前において卵及び白子等は部位別にみて内臓部の粗蛋白質及び粗脂肪の量に影響すると考えられるが、之等は後日の試驗に讓り度いと思う。

5 要 約

北海道室蘭沖產の北寄貝に就いて昭和25年4月及び7月の2期に分けて產卵前及び產卵後の個體を内臓部、肉柱部、斧足部、外套膜及び鰓の4部に分けて分析した結果を要約すれば次の如くである。

(1) 部位別に依る貝肉の重量を求めた結果、產卵前にあつては、斧足部は全重の41%、内臓部は27%、外套膜及び鰓は21%、肉柱部は9%であり、產卵後にあつては、斧足部は全重に對し53%、外套膜及び鰓は26%、内臓部は10%、肉柱部は10%であつた。

(2) 粗灰分を季別に比較すれば量的差異は僅小である。

(3) 産卵後グリコーゲン量は著しく増加し、平均 17.05% に達し、就中斧足部は 25.43% である。一方産卵前ではグリコーゲンの量は平均 6.19% であつた。

(4) 粗脂肪もグリコーゲンの如く産卵後増加の傾向を有し平均 10.70% を示し、内臓部は 23.25% であつた。産卵前に於ても内臓部は他の部位に比較し多量に含有し 11.10% であつた。

(5) 粗蛋白は粗脂肪及びグリコーゲンと逆の傾向を有し、産卵後減少し、平均 53.66% である。而して之は運動量の大なる部位に於て多量存在するを認め、肉柱部は産卵前は 81.04%、産卵後は 58.92% であつた。

(6) 内臓中に混在する卵及び白子等の成分、殊に蛋白質及び脂肪は量的に影響を及ぼすものと考えられ、後日の試験に譲ることゝする。

本實驗を進行するに當り終始御懇篤な指導及び報文の校閲を賜はつた本學部教授谷川英一先生並びに秋場稔講師に對し厚く感謝の意を表する。

6 文 献

(1) Simonovits (1933): Biochem. Z., 265, 437.
(2) 東京大學農學部農藝化學教室 (1949): 農藝化學分析書 (上巻)、p. 208.
(3) Boyland (1928): Biochem, J., 22.
(4a) Albrecht (1921): J. Biol. Chem., 45.
(4b) Albrecht (1923): ibid, 57.
(5) Daniel (1921): Report of the Lancashine Sea Fisheries Laboratory.
(6) Russel (1923): Fishery Investigation, series Ⅱ, Vol. 6, No. 1.
(7) Michell (1915): Bull. Bureau of Fisheries, 25.
(8) 元 廣 (1950): 北海道大學水產學部研究彙報、Vol. 1, No. 1, p. 44.

(水產科學研究所業績 第83號)

貯藏性水產食品製造に關する研究

第10報　ライファン袋による水產物の貯藏

谷川英一・福田正彥・秋場　稔

（水產食品製造學校室）

STUDIES ON THE MANUFACTURE OF CONSERVATIVE MARINE FOOD PRODUCTS.

X. PRESERVATION OF MARINE FOOD PRODUCTS IN RHYPHAN SAC.

Eiichi TANIKAWA, Masahiko FUKUDA and Minoru AKIBA

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

The authors have tried several experiments on the preservation of marine food products with rhyphan sac, and have obtained following results;

(1) Bacteria can not penetrate through the membrane of the rhyphan sac.

(2) For the complete sealing of the mouth of the rhyphan sac, it is needful to heat the sealing position of the mouth of the rhyphan sac more than about 60 seconds when the rhyphan string was spun with single turn, and more than about 30 seconds when the string was spun with double turns.

(3) When it is desired to preserve the sterilized food (by heating), which was filled into the sterilized rhyphan sac (by alcohol) without successive processing, the food must be filled into the rhyphan sac with precautions to present its sterility.

(4) When raw food is placed in the rhyphan sac and then is processed by heating, the food can be preserved as well as the bottled or canned foods.

(5) The rhyphan sac is resistant to certain external factors; Sun light, hydrogen ion concentration, seasoning materials (sugar, salt) and oil　But it is not resistant to low temperature, and it becomes fragile.

1　緒　　言

ライファン (Ryphan) は塩酸ゴムに附せられた商品名であるが、塩酸ゴムとは生ゴムに塩酸を反應させて作つたゴム誘導體の一つであり、透明な性質と優秀な物理的、化學的性質を持つ被膜である。著者等はこのライファンの持つ性質を利用して、之を水產食品の貯藏に應用すべく種々の研究を行つたのであるが、こゝにその結果を報告せんとするものである。

2　ライファンの細菌透過性に關する實驗

食品を密封貯藏する場合、その容器が細菌を透過しないこと、封緘が氣密であるべきこと、殺菌操作に耐え得ること等が必要であることは言を俟たない。こゝに於て著者等は先づライファン被膜が細菌を透過するや否やについて實驗を行つた。

(1) 實驗方法

封緘方法は後述するが如き方法によつて完全に達成し得ることを知つたので、先づ徑約 1.5cm、長さ約 10cm のライファン袋を 70% アルコール中に漬けて置き、後之を取出し、無菌箱內でアルコールを蒸發せしめ、直ちに殺菌しておいた肉汁を無菌的に注入し封緘したもの3個宛を作つた（之等を A_1, A_2, A_3 と稱する)。次に前同樣のライファン袋に殺菌肉汁を入れ、封緘後之を 100°C にて 30 分間宛3日間間歇蒸氣殺菌したものを作つた（之を B_1, B_2, B_3 と稱する)。之等試料 A_1, A_2, A_3 及び B_1, B_2, B_3 を夫々 35°C, 30°C 及び室溫 (15°~20°C) に放置した。尙對照としてライファンをアルコールで殺菌せずに、之に殺菌肉汁を無菌箱內で無菌的に注入するも、蒸氣殺菌は行わずそのまゝ室溫に放置した（之を C と稱する)。之等を夫々の溫度に放置して1週間日々連續して、ライファン袋の外部より觀察し、1週間後室溫に 10ヶ月間そのまゝに放置してから、試料の外部をアルコールで拭き、殺菌鋏で孔を穿ち、殺菌した試驗管內に內容物を移し、之を寒天培養基に移植して細菌の發育の有無を見ると共に、檢鏡によつても細菌の有無を確めた。

(2) 實驗結果

前記の如き實驗によつて得た結果は第1表の如くである。第1表よりみるに、肉汁注入封緘後、殺菌せるもの (B_1, B_2, B_3) は 10ヶ月後に於ても無菌であつた。次に無菌箱內で無菌的に肉汁を注入封緘せるものは3ヶの中2ヶ (A_2, A_3) のみは 10ヶ月後に於ても無菌であつたが、殘りの1ヶ (A_1) は細菌が發育していた。之は無菌的注入操作が恐らく惡かつたためと思われるもので注入方法さえ完全であつたならば、無菌であつたと考えられるものである。又對照の C のものは5日後において腐敗したと認められた。以上の實驗結果よりライファン膜は細菌を透過しないと考えてもよい。

3　ライファン袋封緘法に關する實驗

ライファン袋の皮膜が細菌を透過しないことは前項の實驗によつて明らかであるが、皮膜がたとえ完全に細菌を透過せしめずとも、その封緘が不完全であれば、その封緘部分より細菌の侵入は考えられ、貯藏中腐敗を起すことゝなる。こゝに於て著者等は封緘を如何にすれば完全になし得るかについて次の如く實驗を行つた。

即ち、ライファン袋を封緘するにはライファン袋の口を纏めて糸狀ライファンで縛りつける。尙糸狀ライファンもラテックスを加硫後細長く切つて後、鹽酸と反應せしめたもので、縱方向に強く引張つて製造したもので、熱處理を行えば收縮する性質を利用して緊縛せしめ得るものである。

(1) 封緘の完否を知る實驗方法

この糸狀ライファンを用いてライファン袋を封緘した際、果して完全に密封されたか否かを知ることは最初に重要なことである。著者等は之を知る方法として第1圖の如き裝置を用いて行つた。即ち

Table 1. Experimental results on the penetration of bacteria through the rhyphan sac.

No. of Sample	Operating method	Temp. of preservation	1st Day	2nd Day	4th Day	5th Day	7th Day	8th Day	Bacteria in the rhyphan sac after 10 months.	Bacteria observed under the microscope.
A_1	Added sterilly the sterilized broth into the sterilized sac.	35°C	No change	No change	Little sediment	Little sediment	Little sediment	Little sediment	+	+
A_2		30°	No change	No change	Little sediment	Little sediment	Little sediment	Little sediment	−	−
A_3		Room temp. (15°~20°C)	Little sediment	Little sediment	Little sediment	Little sediment	Little sediment	Little sediment	−	−
B_1	Processed after the adding of sterile broth into the sac.	35°	No change	No change	No change	No change	No change	No change	−	−
B_2		30°	No change	No change	No change	No change	No change	No change	−	−
B_3		Room temp.	No change	No change	No change	No change	No change	No change	−	−
C	Added, sealed without processing (control sample)	Room temp.	No change	No change	Little sediment	Liquid turbid	Liquid turbid	Liquid turbid	+	+

第1圖に於てAはライファン袋を封緘したものであるが、予めこの中に1%赤血滴塩溶液を入れておき、之を木のブロックCの上に載せ、更にAの上に木のブロックC′を載せ、Sを支點として鐵棒のテコをC′の中心Rを通過せしめ、テコの他端に約5kgの錘を吊下せしめてライファン袋を壓迫する。これによりライファン袋には約15瓩の壓力がかゝることゝなる。尙ライファン袋を入れた硝子器内には1%硫酸第一鐵溶液を入れておく。今上記の如き壓力によつてライファン袋が完全に密封されてない時は封緘口のところから赤血滴塩溶液は漏出し、外部の硫酸第一鐵と反應してフエリシアン化第一鐵の青色を生じ、直ちにその漏洩が判明することゝなる。

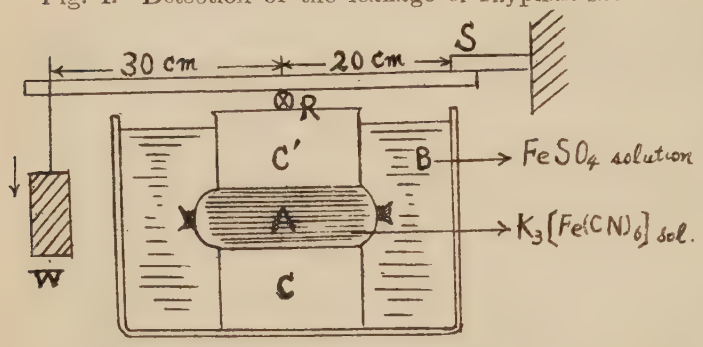
(2) 封緘法の實驗

ライファン袋の口を糸状ライファンにて緊縛する際、糸状ライファンにて1回廻しにて緊縛（之を單封緘と假稱する）するか、又はそれ以上の回數廻す（之を複封緘と假稱する）べきかが問題となる。今四重封緘法を例示すると第2圖の如くである。又緊縛後加熱する際何時間加熱するのが適當であるか等が問題となる。そこで糸状ライファンを以てライファン袋の口を單封緘又は二重封緘し尙參考の爲め糸状ライファンの代りに綿糸を用いて同樣緊縛し、之等を時間を變えて加熱した。

(i) 加熱法の實驗

ライファン袋の口を緊縛後加熱するに當り、袋全體を熱水加熱か蒸氣加熱を行うべきか、又は袋口

Fig. 1. Detection of the leakage of rhyphan sac.



Eig. 2. Sealing method of the mouth of rhyphan sac (spun with 4 turns).

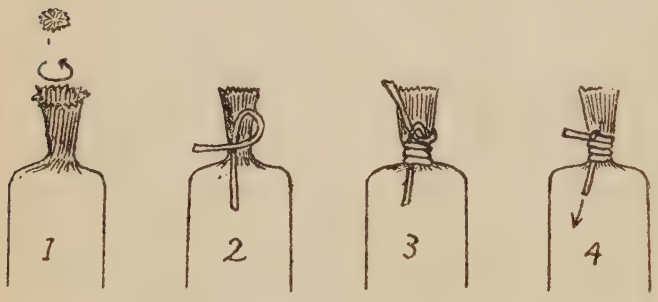
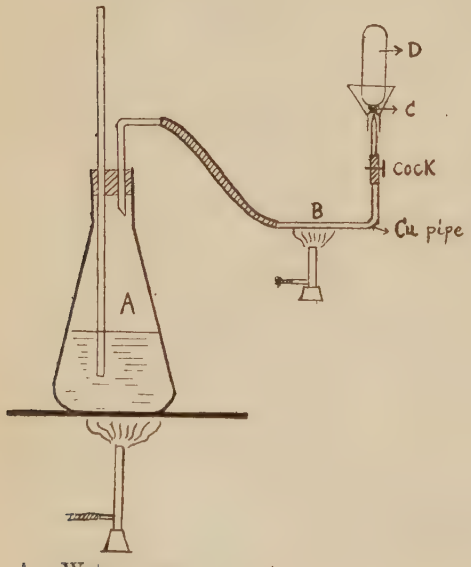


Fig. 3. Heating the sealed mouth of rhyphan sac by apparatus of hot water vapour.



A. Water vapour generator.
B. Superheating tube of water vapour.
C. Funnel.
D. Rhyphan sac inverted in which food has been filled.

局部のみを熱水加熱又は蒸氣加熱すべきかが問題となる。元來ライファン皮膜は加熱によつて黄色透明よりやゝ灰白色の不透明となる故、出來得ればライファン袋全體を加熱せずして袋口局部のみを加熱することによつて密封し、内容物を透視する方が望ましいのである。

こゝに於て著者等は前述の如く赤血鹽を入れたライファン袋を二重封絨したもの2個を用意し、その1個を100°Cに加熱しつゝある硫酸第一鐵1%溶液中に入れたのに、その溶液は溫度降下して40°Cとなり、封絨部より青色反應物の流出を認めた。こゝで更に加熱を繼續したのに約50°Cに至つて青色物の流出は全く止み、以後100°C迄の加熱に當り溫度の上昇と共に内容物の流出を見なかつた。他の1個は封絨後直ちにその緊縛局部のみを沸騰せる熱水中に入れ加熱した。之等兩者の試料を何れも前項の壓迫試驗によつて2晝夜繼續して檢したのに何れも漏洩を認めなかつた。

こゝに於て以後の試驗に於てはライファン口の緊縛局部のみを均一に加熱する爲め、第3圖の如き裝置を用いて行つた。即ち同圖に於てAは蒸氣發生器、Bは銅管であつて、Aにて發生し來つた蒸氣を、こゝにて更に加熱する如くする。Cは蒸氣噴出口であつて、こゝにライファン袋を倒立せしめてその口に緊縛部を置き加熱するものとする。緊縛部に當る蒸氣の溫度は大體97°C位であつた。

(ii) 封絨用糸狀ライファン及び綿糸の優劣の比較試驗

封絨用糸狀ライファン及び綿絲を用いて夫々ライファン袋の口を單封絨、二重封絨し、加熱を10, 30, 60, 90秒の如く時間を變えて實驗した。その實驗結果は第2表の如くである。

Table 2. Experimental results on the leakage from the mouth of rhyphan sac which was spun with rhyphan string or cotton string.

Sealing Method	No.of sample	Heating time (sec.)	Extent of leakage	Remarks	Decision of leakage
Sealing by rhyphan string	I 1	10	Recognized the efflux of band shape of 2mm width.	A hole seemed to be made on a side of the surface of the sac. The efflux of the solution (Potassium ferrocyanate) was extreme.	++
		30	Recognized the efflux of band shape of 5mm in width.		+++
	II 1	60	No efflux.		−
		90	A thin band or drop-shape leakage is recognized, the efflux stopped after 15 minutes		−
Sealing by rhyphan string spun 2 turns	III 1	10	The efflux of 3mm width from the sealing portion of the mouth of the sac.	The efflux become less as time passed.	−
		30	Ditto.		+++
	IV 1	60	The efflux was nearly none, and stopped completely after 30 minutes.		+++
		90	Recognized the efflux of band shape of 1mm in width. Thereafter the efflux stopped.		+++
Cotton string spun a turn.	V 1	10	No efflux was recognized, the sealing position dyed blue.	The efflux dyed yellow.	+++
		30	Recognized the efflux of rod shape of 5mm dia. Pretty abundant efflux.		+
	VI 1	60	Recognized the efflux of band shape of 5mm in width.	The efflux dyed pretty yellow.	++
		90	Ditto. Pretty abundant efflux.		+++
Cotton string spun 2 turns.	VII 1	10	Recognized wide and from the sealing position of the mouth of the sac.		+++
		30	Small quantities of drop shaped sediment from the sealing position		+
	VIII 1	60	Thin band of efflux, comparatively small quantities.	The efflux dyed pretty yellow.	++
		90	Wide band of the efflux from the sealing position of the mouth.		+++

第2表の實驗結果よりみるに綿糸使用單封緘の V_1 の場合は技術的に非常に良好であつた爲めか漏洩はなかつたと認められるもので、この外は何れも漏洩があつた。併し V_1 の場合からみて、綿糸を使用してる結び方に注意すれば漏洩を防ぎ得る證據となるものである。併し糸狀ライフアン使用の場合は漏洩しないものが多い。之は綿糸に比して封緘には適當していることを示すものである。尙ライフアン袋の口を加熱封緘する場合10～30 秒の加熱では不充全であり、60～90秒の加熱は必要である。特に糸狀ライフアン使用單封緘に於ては 60～90 秒の加熱は必要である。糸狀ライフアン使用單封緘又は二重封緘する場合、60秒のものより 90 秒加熱の方が流出量大であるのは過熱も却つて逆効果とも考えられるが、前項の試驗に於てライフアン袋全體を煮沸して漏洩しない例もあり、これは或は結び方如何によると考えられる。

(iii) 糸狀ライフアン使用による單封緘と複封緘の優劣

ライフアン袋の口を封緘する場合、綿糸を使用するよりも糸狀ライフアンを使用する方が完全に封緘出來ることを知つたので、こゝでは單封緘と複封緘との優劣を比較する爲め、單封緘は糸狀ライフアンを捻つて緊縛し、複封緘は四重捲きとして之も捻つて緊縛した。之等の2組宛を30秒、60 秒間宛加熱したものを1晝夜前述の如き壓迫試驗した。その實驗結果は第3表の如くである。

Table 3. Comparative results of rhyphan string spun one turn and two turns.

Sealing method	No. of the sample		Heating time (sec.)	Extent of the leakage	Decision of leakage
Rhyphan string spun one turn	I_2	(1)	30	Rod shaped blue sediment of 1～2 mm width from the mouth of the sac.	++
		(2)	30	Ditto.	++
	II_2	(1)	60	Recognized blue spots from the mouth of the sac, but after 5 minutes the efflux stopped.	−
		(2)	60	Ditto.	−
Rhyphan string spun 2 turns	III_2	(1)	30	No efflux recognized.	−
		(2)	30	Ditto.	−
	IV_2	(1)	60	Ditto.	−
		(2)	60	Ditto.	−

第3表の實驗結果より複封緘を行えば加熱 30 秒間で完全に密封が出來る。單封緘の場合は前項の試驗結果と同じく 60 秒間の加熱を行わなければ密封が完全でないことが判る。

(iv) ライフアン袋口の標準密封法

上記の各實驗結果より緊縛用に綿糸を用いることは不良であつて、必ず糸狀ライフアンを用いるべきである。糸狀ライフアンにて緊縛する際單封緘を行う時は必ず 60 秒間以上加熱し、複封緘（二重封緘以上）では糸狀ライフアンを捻つて緊縛し 30 秒間以上の加熱を行うべきである。

4 ライフアン袋使用による食品貯藏の實驗

(1) 無菌的操作による食品の肉詰の場合

2の項に於ける實驗に於て無菌的操作によつて肉汁を封緘しても 10ヶ月間無菌狀態に置くことが判

明したが、之と同じく予め殺菌しておいた諸種の食品をライファン袋に無菌的に封緘しても相當期間無菌狀態に貯藏し得ることは考えられる。この場合種々の外的條件も考慮に入れておく必要があるので、先ず之等外的條件によるライファン袋の受ける影響を檢討し、後實驗的に食品を無菌的に封入しその貯藏性を檢討した。

(i) 外的條件によるライファン袋の受ける影響

外的條件としては、(a)直射日光、(b)溫度、(c)水素イオン濃度、(d)調味料（砂糖、食塩）、(e)油等について實驗した。

(イ) 實驗方法

(a) 直射日光によるライファン袋の漏洩如何を知る爲めライファン袋内に赤血鹽溶液を入れ標準封緘法を行い、之を 10 日間實驗室の屋上に放置して後壓迫試驗によりその漏洩程度をみた。

(b) 溫度による影響を知る爲め前同樣ライファン袋に赤血鹽液溶液を入れ、封緘後之を 30°C, −2°C 及び −10°～−20°C に放置して特に低溫度による影響をみた。即ち 30°C の場合は恒溫器に入れ、−2°C の場合はガラスバットに碎氷を詰め周圍を鋸屑で防熱し本學部冷藏庫予備冷却室（−2°C）に入れておき −10°～−20°C の場合は同じくガラスバットに碎氷と同量の食塩及び少量の硝石を入れ、防熱して冷藏室（−10°C）内に入れておいた。

(c) 水素イオン濃度によるライファン袋の受ける影響を知るのは酢漬食品等の如く酸性の食品を内詰した場合を考慮して行つたものであるが、强酸、强アルカリの影響については既にライファン工業株式會社研究室に於て試驗し、ライファンは强酸、强アルカリ何れにも耐え得ることを發表しているので、こゝでは氷醋酸 16.5c.c. に蒸溜水を加えて 500c.c. としたもの (pH 3.1) をライファン袋に封入してその皮膜に及ぼす外觀的變化及び漏洩如何をみた。

(d) 調味料（砂糖、食塩）は味付食品には常に使用されるので、こゝにそれ等が皮膜を透過するや否やについて實驗を行つた。即ち砂糖液（砂糖 150g を蒸溜水に溶かし 500c.c. とす）及び飽和食塩水を夫々ライファン袋に入れ標準封緘法により密封後之を蒸溜水を入れたバット中に入れ皮膜を透過して袋外に出る砂糖及び食塩を夫々 Schiff 氏反應及び硝酸銀溶液にて檢出を行つた。

(ロ) 實驗結果

以上の方法によつて得た結果は第4表の如くである。

第4表よりみるにライファン袋の直射日光による影響は 3～5 日間位では皮膜自身に對しては殆んど變化を及ぼさないと考えられる。たゞこの試料のⅡ₅の試料に於て少量の漏洩のあるのは封緘が不完全であつた爲めと思はれる。溫度の影響では 30°C では變化なく、之はその溫度がライファンの收縮溫度 (70°C) 迄は大體同じく變化がないものとみてもよいのである。0°C附近の溫度でも變化は殆ど見られない。即ち冷藏程度の溫度では何等影響を受けない。−10°～−20°C 附近の低溫度に於てはライアイラン袋の皮膜の耐久力は著しく減退する。而して之が爲め碎氷の稜角等でも簡單に龜裂を生ずる。尙解凍後では僅かの握力で簡單に破れる。この點は確かにライファンの缺點と思われるのであつて、之等耐久力の減少並びに防止法については更によく檢討しなければならない。水素イオン濃度についての實驗では醋酸のみについて行つたのであるが、この場合には皮膜がやゝ白濁するのみで、他に何等變化はない。砂糖液及び食塩液はライファン袋皮膜は透過しないが、こゝに注目すべきことは食塩液を袋に入れた時又は食塩液にライファン紙を浸漬した時は皮膜が白濁しないことである。これは後述の加熱に關しても興味あることである。

以上の實驗結果よりみてライファンの最大の缺點は低溫に對して抵抗力の弱いことである。併し全般的にみて保藏中の外的條件に對してはかなりよい安定なる結果を示していると考えられる。

Table 4. The influence of external factors upon Ryphan sac.

External factors	Time effected	No. of sample	Extent of leakage	Remarks	Decision of leakage
Sun light	3 days	I 5	No leakage		−
		II 5	Small quantities of leakage, but thereafter leakage stopped.		±
	10 days	III 5			−
		IV 5			−
Temperature	30 days at 30°C	V 5	Nearly no leakage.		−
		VI 5	Small quantities of leakage, but after 5 minutes leakage stopped.		−
	10 days at 30°C	VII 5	Small quantities of drop shaped sediment.		−
		VIII 5	Small quantities of efflux. but after 30 minutes, the efflux stopped.		−
	10 days at −2°C	IX 5	Small quantities of leakage at one side of the sac.		±
		X 5	No efflux.		−
	10 days at −10°～−20°C	XI 5	Small quantities of the efflux.		+
		XII 5	Ditto.		+
Acetic acid (pH 3.1)	3 days	XIII 5		The surface of the sac became white, no abnormal appearance.	−
	25 days	XIV 5		Ditto.	−
Seasoning materials	Sugar soln. (3%) 10 days	XV 5		The membrane became non-transparent, and mucous. But it became as it has been by water-washing.	−
		XVI 5			−
	Salt soln. (Satur.) 10 days	XVII 5		No abnormal appearance on the surface of the sac. The membrane did not become white. This is a remarkable fact.	−
		XVIII 5			−

(ii) 煉製品を加熱後ライファン袋に無菌的に封緘した場合

ライファン袋内部を予め 70% アルコールで殺菌しておいて、之に食品を無菌的に肉詰し、封緘したとしても、その食品を封入前殺菌していない限り、これを腐敗せしめず完全に貯藏することが出來ないものと考えられる。こゝでは封緘後も何等殺菌操作を施さない場合について考究せんとするものである。その爲め煉製品を用いて實驗を行つた。

(イ) 實 驗 方 法

魚肉を調理し、三枚に卸し之を碎肉し、擂潰し、之に澱粉 10% を添加しよく混合後、之をライファン袋の徑と略々同大の約 1.5cm、長さ 約6cm のブリキ製中空圓筒内に入れ、圓筒の兩端をブリキ製の蓋を施し、之を蒸釜の中で 100°C 1時間加熱後、圓筒の片端のブリキ製蓋をとると同時に、予めアルコールで殺菌しておいたライファン袋の口を圓筒の片端に押し込み、他端のブリキ蓋をとり、蒸氣殺菌しておいた押棒で圓筒内の煉製品をライファン袋に押し込め、直ちに標準封緘法で密封した。かくの如くして作つた試料5ケを 30°C の恒溫器中に放置し、2週間後之を取出し、無菌的に開封してその肉中の細菌の有無を調べた。

(ロ) 實 驗 結 果

上記の如き方法で加熱殺菌した煉製品をライファン袋に入れ貯藏したが5ケの中1ケのみは開封した時惡臭を感じ、その肉中に細菌の存在することを培養の結果知つた。他の4ケは無菌であつた。この細菌の存在した1ケの試料は恐らく肉詰の際細菌に汚染されたと想像されるもので、他の4ケが完全に無菌であつたことから考えれば、煉製品の殺菌、肉詰、封緘が熟練によつて完全に行い得れば貯藏性を賦與し得ることが分つた。

(2) ライファン袋に加熱しない食品を充塡し後、加熱殺菌する場合

前に述べた實驗に於て肉汁をライファン袋に注入後標準封緘し、後加熱殺菌すれば 10 ケ月間に亘つて内容物を腐敗せしめず貯藏出來ることが判明した。こゝに於ては前項同樣魚肉を碎肉し、擂潰した生のものをライファン袋に詰め、標準封緘法によつて密封し、之等を蒸釜中で 100°C 1時間の加熱殺菌を行つた。

(i) ライファン袋加熱時に於ける變色

ライファン袋は 70°C 以上になると收縮を起し、白濁色となる。併し之も前述の如く食塩水中に浸漬加熱した場合は淡水中で加熱した場合の如く白濁しない。こゝで先づ水道水及び食塩水中でライファン袋を加熱した場合の變色をみた。

(イ) 實 驗 方 法

水道水及び 10% 食塩水並びに飽和食塩水を用い、之等を 30°~100°C の間に於て 10°C 毎に加熱溫度を變え、その變色の程度をみた。

(ロ) 實 驗 結 果

上記の如き方法によつて次の如き結果を得た。即ち 60°~80°C の間に於て 10% 食塩水中で加熱したものが變色せず良好であつた。100°C で加熱する場合は 10% 食塩水中の方が淡水中で加熱するより變色がやゝ少く良好であつた。飽和食塩水中で加熱する場合は、70°~90°C に於て變色なく、非常に良好であり、飽和食塩水中で 80°C に加熱したものゝ變色程度は 10% 食塩水中で 60°C で加熱したものゝ變色と略々同程度であつた。併し飽和食塩水中でも 100°C で加熱すれば 10% 食塩水中で加熱したものと同程度に變色することを見た。

(ii) ライファン袋に肉詰、封緘後の加熱による煉製品の貯藏

(イ) 實 驗 方 法

前項試驗と同樣魚肉を碎肉、擂潰し、之に 15% の澱粉を添加し、よく混和後生のまゝ徑 1.5cm、長さ 10cm のライフアン袋に詰め、標準封緘法ににより密封し、5ヶの試料をつくり、之を 100°C、1時間蒸氣加熱し、流水で冷却後之を 30°C の恒溫器中に放置し、2週間後之を開封してその細菌の有無を見た。

(ロ) 實 驗 結 果

前記5ヶの試料を2週間後開封し、その肉中の細菌の有無をみたが、何れも細菌は存在せず、腐敗臭もなかつた。之によつてライフアン袋に生のまゝ肉詰、密封後加熱する時は罐詰の如く貯藏し得ることが分つた。併し袋の色は白濁色を呈してあまり食慾を唆るが如き色とはならなかつた。併し之は燻製品そのものに着色すること等により幾分商品的なものにすることが出來ると考えられる。即ち本試料はソーセージとも見られるもので、確かに從來使用されたソーセージ・ケースであるセロフアン又は動物性腸管よりも完全であることが分つた。併し今回の試驗ではその耐久性はみなかつた。

5 結 論

ライフアン袋は細菌を透過しないから、完全な封緘の後加熱殺菌によつて食品の貯藏を行うことが出來る。勿論內容物である食品の種類によつて加熱殺菌の程度を考慮すべきである。

6 要 約

ライフアン袋を使用することによつて食品を貯藏するため種々の實驗を行つたが、次の如き結果を得た。

(1) ライフアン袋は細菌を透過しない。

(2) ライフアン袋の口を完全に封緘する爲めには糸狀ライフアンを用い、單封緘する時は 60 秒間以上加熱し、複封緘する時は 30 秒間以上加熱することを要する。

(3) すでに加熱殺菌した食品をアルコールで殺菌したライフアン袋に入れ、そのまゝ殺菌操作を施さず貯藏せんとする場合は無菌的に肉詰を行わねばならぬ。

(4) ライフアン袋に生の食品を詰め封緘後加熱殺菌する時は貯藏性を賦與せしめることが出來る。

(5) ライフアン紙は直射日光、水素イオン濃度、調味料(砂糖、食塩)、油等による外的條件に對して耐久性はあるが、低溫に對しては脆弱となることを見た。

(水產科學研究所業績 第84號)

貯藏性水產食品製造に關する研究

第11報　食品表面への塩酸ゴム被膜形成による食品の防腐

谷川英一・福田正彦・秋場　稔

（水產食品製造學教室）

STUDIES ON THE MANUFACTURE OF CONSERVATIVE MARINE FOOD PRODUCTS.

XI. PRESERVATION OF MARINE FOOD PRODUCTS BY THE MEMBRANE.

Eiichi TANIKAWA, Masahiko FUKUDA and Minoru AKIBA

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

The authors have tried to perserve the marine foods by the productions of a membrane of latex attached to the surface of the foods. In the case of dipping of the food into the latex solution, the thickness of the resulting membrane is not uniform; the thin portion of the membrane is easy to break and from the broken portion the bacteria invade and decompose the foods. Further study is necessary on how to produce a uniform and to chose the kind of the material.

著者等は第10報に於てライファン袋による水產食品の貯藏法について考究したのであるが、ライファン袋の缺點の一つとして魚の如く形の不同のものに對して同一大きさの袋を用いると、魚の形、大きさによりタルミを生じ、これが他の物體に衝突の際破れることである。かゝる點より魚其の他食品の形に應じた外面被膜を作るべくライファンの原料ラテツクスを食品の外部に塗布し、その乾燥によつて被膜を形成せしめ、或は之に更に塩酸反應を起さしめ、之によつて被膜を强靱ならしめ、之等被膜により外部空氣中の細菌との接觸を避け、貯藏性を賦與せしめんと試みて本實驗を行つた。

1. ラテツクスの被膜の厚さ

ラテツクスの被膜を作るにはラテツクス（生ゴム 60% をベンゾールに溶解せしめたもの）中に被膜を形成せんとする食品を浸漬し、之を取出し、之を乾燥せしめるか、又はラテツクスからとり出したものに塩酸反應を行わしめ、後一應水洗して乾燥せしめるのである。

(1) 被膜の厚さの測定法

食品の周圍に形成せしめた被膜の厚さを測定するには細菌の大きさを測定する方法を用いた。即ち接眼鏡 (×5) に Ocularmicrometer を入れ予め接物鏡 (×3) 下で Objectivemicrometer を以て Ocularmicrometer の1區劃を測定しておき、次に被膜を食品より剝がし所要の場所を鋏で出來るだ

け薄く切り、スライドガラス上に載せ、顯微鏡（接物鏡3）下に置き厚さを測定する。この場合試料より剝離した被膜の厚さは附着時と異なり、又剝離すると測定が困難となる。それ故試料を鉄で被膜附着のまゝ、厚さ約5mm位に切斷し、肉片より離れていない部分を一亘り測定した後、最も厚さの平均していると思われる厚さのところのものをその値とする。之を μ であらはす。

(2) ラテツクス内連續浸漬回數による被膜の厚さ

(イ) 實 驗 方 法

ラテツクス内への浸漬法の條件は同一として浸漬回數（1回5秒間）のみを變えて、乾燥後その厚さを測定した。試料は2個をとり、平均値をとつた。ラテツクスの溫度は 15°～24.5°C（使用前後の溫度）、試料は鯨肉を平板狀 (15×40×5mm) に切り、煮熟直後のものを 20 個一纏めとして溫度の降下しない中にラテツクス中に浸漬し、取出し後室溫でラテツクスが粘性を失い、手で觸れても附着しなくなる迄乾燥し（この乾燥に要する時間平均 1.5時間）、試料の側面中央部をとり厚さを測定した。

(ロ) 實 驗 成 績

上記の如くして得た實驗結果は第1表の如くである。

Table 1. The difference of thickness of membrane resulting from number of times of dipping in the latex solution.

No. of sample	Number of times of dipping in latex solution.	Thickness of membranes (μ)	Average thickness (μ)
I-A_9 I-A'_9	1	138 158	148
II-A_9 II-A'_9	2	237 198	217
III-A_9 III-A'_9	3	237 237	237
IV-A_9 IV-A'_9	4	257 198	227
V-A_9 V-A'_9	5	316 198	256
VI-A_9 VI-A'_9	6	356 396	376
VII-A_9 VII-A'_9	7	396 396	396
VIII-A_9 VIII-A'_9	8	356 356	356

第1表より見るに、被膜の厚さは 150～350μ 位である。併し被膜の厚さは肉片の狀態によつて著しく變化があり、1回の浸漬でも 350μ 以上の厚さになる部分もある。即ち、形狀によつて厚さに不同はあるが、1回の浸漬によつて 100μ の厚さの被膜は得られる。而して回數の多くなるに從つて幾分か厚さを增す。而して6回目以後はさほど厚さを增さない。

(3) ラテツクス浸漬乾燥を繰返えした場合の被膜の厚さ

(イ) 實 驗 方 法

前回の實驗に於てはラテツクス中への浸漬を5秒間宛行い、取出して乾燥せしめることなく、連續的に直ちに浸漬したのであるが、今回は一度浸漬したものを取出し、乾燥して後再び浸漬し取出し乾燥を繰返えし行つてその被膜の厚さを測定した。尙加硫したラテツクスについても行つた。

(ロ) 實 驗 成 績

實驗成績は第2表の如くであつた。

第2表よりみるにラテツクス並びに加硫ラテツクス中に浸漬して乾燥後再び浸漬する場合は連續的に浸漬する場合より、何れも厚さを增す。尙加硫ラテツクスの方が非加硫ラテツクスより厚さが大となる。

Table 2. Difference of the thicknesses of various parts of whole meat fillets resulting from dipping in the latex solution.

	No. of sample	Weight of sample (g)	No. of time of dipping	The thickness of membrane (μ)		
				Thickness of upper part of fillet	Thickness of side part of fillet	Average thickness
Immersed in latex solution.	I–A_{10}	6.6	1	148.5 ~ 297.0	297.0 ~ 346.5	346.5 ~ 396.0
	II–A_{10}	11.5	2	148.5 ~ 245.5	346.5 ~ 396.0	346.5 ~ 495.0
	III–A_{10}	10.1	3	246.5 ~ 346.5	396.0 ~ 445.5	445.5 ~ 544.5
	IV–A_{10}	11.9	4	277.0 ~ 396.0	346.5 ~ 544.5	445.5 ~ 594.0
Immersed in sulphurated latex solution.	I–B_{10}	10.0	1	246.5~ 297.0	246.5~ 346.5	495.0~ 594.0
	II–B_{10}	9.9	2	445.5~ 495.0	594.0~ 643.5	643.5~ 742.5
	III–B_{10}	11.8	3	792.0~ 841.4	841.4~ 990.0	891.0~ 990.0
	IV–B_{10}	16.1	4	945.0~1.138.3	1,386.0~1.633.5	1,630.0~1,782.0

(4) 食品の部分によるラテツクス被膜の厚さの差異

前項の鯨肉切片を用いた實驗に於て肉表面の凹凸により多少の被膜の厚さに差異を生ずることを知つた。即ち食品をラテツクス中に浸漬中は吊下し、又乾燥中も吊下する爲試料の上部、下部に於て被膜の厚さに差異を生ずる。こゝに於て食品の上部、下部に如何程の差異を生ずるかについて實驗した。

(イ) 實 驗 方 法

試料としては鯨赤肉を用い、之を前同樣平板狀とし、生肉（21.1g）、煮熟後冷却肉（16.0g）及び煮熟直後の肉（溫いまゝ、16.1g）の3種をつくり、之等各試料を夫々ラテツクス（溫度15°~24.5°C）中に1回5秒間宛、浸漬回數を增して浸漬し、後室溫で1晝夜放置し、乾燥後肉の上部、側面の部、下部の厚さを測定した。

(ロ) 實 驗 成 績

實驗成績は第3表つ如くである。

第3表よりみるに試料（鯨肉片）の處理法つ差異による被膜の厚さの差異はなく、ラテツクス中の浸漬回數による厚さの增加も第6回以後はさほど認められない。試料の上部、側面部、下部の部分的の差異は下部の方が被膜は厚くなる。

Table 3. Difference of the thicknesses of various parts of whole meat fillets which were processed.

No. of sample	Kind of processing	Weight of sample (g)	No. of times of dipping	The thickess of membrane (μ)		
				Thickness of upper part of fillet	Thickness of side part of fillet	Thickness of bottom part of fillet
I–A_{11} I–A'_{11}	Raw meat	42.1	6	350 ~ 371 343 ~ 370	350 ~ 373 350 ~ 371	360 ~ 383 362 ~ 385
I–B_{11} I–B'_{11}	Cool after boiling	32.1	6	355 ~ 373 340 ~ 378	353 ~ 373 341 ~ 380	359 ~ 382 362 ~ 386
I–C_{11} I–C'_{11}	Immediately after boiling	32.7	6	355 ~ 377 350 ~ 379	358 ~ 380 360 ~ 390	363 ~ 390 364 ~ 386

Ⅱ-A$_{11}$			1	138 ～ 178	138 ～ 198	198 ～ 297
Ⅱ-B$_{11}$			2	99 ～ 138	198 ～ 239	198 ～ 237
Ⅱ-C$_{11}$			3	138 ～ 198	198 ～ 257	198 ～ 297
Ⅱ-D$_{11}$			4	138 ～ 198	198 ～ 237	198 ～ 297
Ⅱ-E$_{11}$	Raw meat	Average 21.1	5	198	198 ～ 237	198 ～ 297
Ⅱ-F$_{11}$			6	198	198 ～ 237	198 ～ 257
Ⅱ-G$_{11}$			7	198	198 ～ 237	198 ～ 297
Ⅱ-H$_{11}$			8	198	198 ～ 237	198 ～ 297
Ⅱ-I$_{11}$			9	138 ～ 198	198 ～ 237	198 ～ 297
Ⅱ-J$_{11}$			10	198	198 ～ 237	198 ～ 297
Ⅲ-A$_{11}$			1	98 ～ 237	158 ～ 237	198 ～ 396
Ⅲ-B$_{11}$			2	138 ～ 198	138 ～ 198	196 ～ 237
Ⅲ-C$_{11}$			3	138 ～ 198	138 ～ 198	118 ～ 396
Ⅲ-D$_{11}$			4	138 ～ 198	138 ～ 198	198 ～ 396
Ⅲ-E$_{11}$	Cool after boiling	Average 21.1	5	198 ～ 237	118 ～ 237	198 ～ 237
Ⅲ-F$_{11}$			6	138 ～ 198	118 ～ 198	198 ～ 237
Ⅲ-G$_{11}$			7	138 ～ 198	138 ～ 198	198 ～ 237
Ⅲ-JI$_{11}$			8	118 ～ 198	158 ～ 198	150 ～ 237
Ⅲ-I$_{11}$			9	138 ～ 198	198 ～ 237	198 ～ 237
Ⅲ-J$_{11}$			10	——	——	——
Ⅳ-A$_{11}$			1	158 ～ 198	158 ～ 237	198 ～ 237
Ⅳ-B$_{11}$			2	198 ～ 237	198 ～ 257	257 ～ 297
Ⅳ-C$_{11}$			3	198 ～ 227	198 ～ 257	297 ～ 316
Ⅳ-D$_{11}$			4	198 ～ 237	198 ～ 237	239 ～ 297
Ⅳ-E$_{11}$	Immediatley after boiling	Average 21.1	5	198 ～ 297	198 ～ 297	198 ～ 237
Ⅳ-F$_{11}$			6	158 ～ 237	198 ～ 297	158 ～ 198
Ⅳ-G$_{11}$			7	198 ～ 297	198 ～ 297	198 ～ 297
Ⅳ-H$_{11}$			8	198 ～ 237	198 ～ 297	158 ～ 297
Ⅳ-I$_{11}$			9	158 ～ 198	198 ～ 237	178 ～ 297
Ⅳ-J$_{11}$			10	150 ～ 198	158 ～ 198	297 ～ 396

(5) ラテツクスの溫度と被膜の厚さの差異

食品を予め加熱しておき、之にラテツクス被膜を形成せしめることは食品保藏上細菌學的に好都合と思われるが、加熱した食品を度々同一ラテツクス液中に浸漬することはラテツクスの溫度を上昇せしめ、形成した被膜に障害を與えることゝなる。それでラテツクス並びに加硫ラテツクスの溫度を種々に變えて被膜の厚さの差異をみた。

(イ) 實 驗 方 法

鯨肉の切片を用い、之を一度煮熟しその直後のもの（80°～95°C）、冷却後（50°～60°C；40°～50°C；20°C）のものを夫々略々同樣溫度のラテツクス浴（75°C, 60°C, 40°C, 20°C）中に5秒間宛連續6回の浸漬を行い、放冷乾燥後その厚さを測定し、試料並びにラテツクス溫度の差異による被膜の厚さの差異をみた。尙加硫ラテツクスについても行つた。

(ロ) 實 驗 成 績

實驗成績は第4表の如くであつた。

第4表にて明らかなように浸漬するラテツクスの溫度によつて差異はないようではあるが、加硫ラテツクスは 60°C に加熱されればゝ固化を始め一樣の粘りとはならず、寧ろ塊狀となり、之に浸漬するも一樣の被膜を形成せしめることは不可能である。即ち加硫ラテツクスでは溫度が上昇して 50°C 近くになれば使用出來ないことゝなる。之に反し非加硫のラテツクスは 75°C 位迄加熱されても塊狀となるようなことはないが、併し粘度を增して來るため、被膜形成には良好でない。

以上實驗結果よりみて煮熟直後の食品を浸漬する際は溫度が上昇する恐れある爲め、ラテツクス容器の外側に冷却裝置をつける等の何等かの手段によつて冷却しなければならない。

Table 4. The relation between the thickness of the latex membrane and the temperature of latex solution.

	No. of sample	Temp. of latex °C	Weight of sample (g)	The thickness of membrane (μ)		
				Thickness of upper part of fillet	Thickness of side part of fillet	Thickness of bottom part of fillet
Non sulphurated latex	Ⅰ-A_{12} Ⅱ-A_{12} Ⅲ-A_{12}	20°	6.6	148.5 ~ 297.0 198.0 ~ 246.5 148.5 ~ 245.5	297.0 ~ 346.5 246.5 ~ 297.0 297.0 ~ 396.0	345.5 ~ 396.0 346.5 ~ 445.5 297.0 ~ 445.5
	Ⅰ-B_{12} Ⅱ-B_{12} Ⅲ-B_{12} Ⅳ-B_{12}	40°	10.6	148.5 ~ 198.0 198.0 ~ 246.5 148.5 ~ 198.0 148.5 ~ 198.0	245.5 ~ 297.0 297.0 ~ 346.5 198.0 ~ 297.0 198.0 ~ 246.5	346.5 ~ 445.5 346.5 ~ 396.0 396.0 ~ 495.0 346.5 ~ 396.0
	Ⅰ-C_{12} Ⅱ-C_{12} Ⅲ-C_{12} Ⅳ-C_{12}	60°	14.2	198.0 ~ 246.5 148.5 ~ 246.5 246.5 ~ 297.0 198.0 ~ 246.5	246.5 ~ 396.5 297.0 ~ 346.0 297.0 ~ 396.0 396.0 ~ 335.5	445.5 ~ 594.0 396.0 ~ 495.0 554.5 ~ 792.0 356.5 ~ 594.0
	Ⅰ-D_{12} Ⅱ-D_{12} Ⅲ-D_{12} Ⅳ-D_{12}	75°	13.5	346.5 ~ 396.0 198.0 ~ 246.5 148.0 ~ 198.0 198.0 ~ 246.0	445.5 ~ 495.5 246.5 ~ 297.0 297.0 ~ 396.0 246.5 ~ 346.5	495.5 ~ 594.0 396.0 ~ 445.5 445.5 ~ 544.5 346.5 ~ 495.0
Sulphurated latex	Ⅰ-E_{12} Ⅱ-E_{12} Ⅲ-E_{12} Ⅳ-E_{12}	20°	10.0	246.5 ~ 297.0 198.0 ~ 297.0 198.0 ~ 246.5 297.0 ~ 544.5	246.5 ~ 346.5 198.0 ~ 297.0 198·0 ~ 346.5 297.0 ~ 594.0	495.0 ~ 594.0 198.0 ~ 246.5 544.5 ~ 594.0 396.0 ~ 693.0
	Ⅰ-F_{12} Ⅱ-F_{12} Ⅲ-F_{12} Ⅳ-F_{12}	40°	10.2	297.0 ~ 396.0 297.0 ~ 396.0 246.5 ~ 297.0 198.0 ~ 246.5	396.0 ~ 445.5 346.5 ~ 396.0 297.0 ~ 346 5 297.0 ~ 346·0	594.0 ~ 742.5 594.0 ~ 643.5 346.5 ~ 495.0 346.5 ~ 495.0

2. 食品表面にラテツクスを被膜形成せしめた場合の貯藏性について

今迄の實驗に於てラテツクス液中に食品を浸漬する際5秒間宛6回浸漬すれば被膜は完全となることが分つた。そこで今回は煉製品としてサツマ揚げ、蒸しカマボコ、燒カマボコの1寸四角のものを5ケ宛作り、之を100°Cに1時間加熱後直ちに之をラテツクス液中に浸漬し（5秒間宛1~2ケ）、之をとり出し乾燥後その貯藏性をみた。その實驗結果は第5表の如くである。

Table 5. On the conservativeness when the surfaces of foods were coated by the latex membrane.

Kind of sample	No. of sample	Average weight (g)	No. of times of dipping in latex sol.	Time of drying	Thickness (μ)	Average thickness (μ)	Storage temp. after drying	Observation during storage
Fried fish paste ("Satsumaage" in Japanese)	A-I_{13}	32	1	1.5 hours	200~180	260	Room temp.	Samples adhered together during the storage and at the separating of them, the membrane broke, and after 2 days the bad smell was given off.
	A-II_{13}				250~350			
	A-III_{13}		2	Completely dried during 1 day	250~350			
	A-IV_{13}				250~300		35°C	On the 2nd day the bad smell was given off, appearance was not changed.
	A-V_{13}				——			Decomposed on the 2nd day.

Steamed fish paste ("Hanpen" in Japanese)	B-I$_{13}$	37	1	2.25 hrs.	70~150	193	Room temp.	Until 3rd day no abnormal appearance. Membrane became easy to break. On the 4th day, gum smell and ammonia smell were given off.
	B-II$_{13}$				——			
	B-III$_{13}$		2	Did not completely dry after 1 day.	120~130			
	B-IV$_{13}$				150~350		35°C	On the 3rd day, no abnormal appearance. Gum smell was given off in the content.
	B-V$_{13}$				——			
Steamed and roasted fish paste ("Yaki-kamaboko" in Japanese)	C-I$_{13}$	26	1	2.25 hrs.	100~250	180	Room temp.	On the 3rd day, the decomposing smell was given off.
	C-II$_{13}$				100~250			
	C-III$_{13}$		2	Completely dried during 1 day.	130~200			
	C-IV$_{13}$				130~250		35°C	On the 3rd day, the meat decomposed.
	C-V$_{13}$				——			

第5表6,7列に示した如きラテツクス被膜の厚さが出來たのであるが、これを放置した場合、余り貯藏性はなかつた。これはラテツクス被膜が適當でない爲めと思われるのである。被膜の種類については今後尙研究を續けねばならない。

3. 結　　論

ラテツクス液中に食品を浸漬する場合、被膜に厚薄の部分が出來る。その薄い被膜の部分が破れ易く、そこから細菌が發育する。即ち被膜の作り方と、その被膜の種類については更に研究を要する。

（水產科學研究所業績　第85號）

昭和二十六年九月十五日印刷
昭和二十六年九月三〇日發行

函館市港町
北海道大學水產學部
編輯人　谷川英一

札幌市南一條西七丁目
印刷所　文昭堂印刷所
電話(2)—三、二八五番
(3)—一、六八九番

札幌市南一條西七丁目
印刷人　井上三郎

發行所　北海道大學水產學部

BULLETIN
OF THE
FACULTY OF FISHERIES
HOKKAIDO UNIVERSITY

VoL. 2, No 2

CONTENTS

Studies on the Cause of the Springer of Canned Salmon.
. . . . . Eiichi TANIKAWA and Yasunosuke INOUE (118)

Studies on the Amino-acids in the HCl and $Ba(OH)_2$ Hydrolysates of the Acid-fast Bacteria by the Paper Partition Chromatography.
. . . . . Kiyoshi NAGAO (128)

Chemical Studies on Marine Deposits.
4. On Chemical Composition of bottom samples of Sea of the Northwest of Hokkaido Island. . . . . Kenji KATO (134)

Bacteriological Studies of SHIOKARA or "Soused Squid".
3. On the Variations of Number of Bacilli in SHIOKARA during its Ripening.
. . . . . Kiyoshi NAGAO (145)

Chemical studies on the HOKKIGAI-MEAT (*Mactra sachalinensis SCHRENCK*).
I. On the Proximate Components of *Mactra sachalinensis* Meat.
. . . . . Terushige MOTOHIRO (151)

Studies on the Manufacture of Conservative Marine Food Products.
X. Preservation of Marine Food products in Rhyphan Sac.
. . Eiichi TANIKAWA, Masahiko FUKUDA & Minoru AKIBA (156)

XI. Preservation of Marine Food products by the Membrane.
. . Eiichi TANIKAWA, Masahiko FUKUDA & Minoru AKIBA (166)